ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



177. BAND HEFT 5 OKTOBER 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

E. Lange und *K. Nagel*, Über die Bedeutung des Löslichkeitsprodukten sehr schwer löslicher Salze. (Eingegangen am 24. 7. 36) 321

Ernst Cohen und *A. K. W. A. van Lieshout*, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. IV. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle. II. Der Einfluß metallischer Beimengungen. (Eingegangen am 31. 7. 36) 331

Nils Hellström, Die Kinetik der Sulfoniumverbindungen. I. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 36) 337

Richard Neiger und *Paul Neuschul*, Über photochemische Reaktionen der Eisengluconate. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 7. 36) . . 355

A. Stern und *H. Molvig*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VIII. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 8. 36) 365

Franziska Pruckner und *A. Stern*, Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IX. (Ultraviolettabsorption I.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 36) 387

P. A. Thiessen und *J. Stauff*, Nachtrag zu der Arbeit: „Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren". (Eingegangen am 20. 8. 36) 398

Bücherschau

KUHN, A., Kolloidchemisches Taschenbuch 399

v. LAUE, M., Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen 399

Eingegangene Bücher 400

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Wolfgang Langenbeck und *Georg Triem*, Zur Theorie der Erhaltung und Entstehung optischer Aktivität in der Natur. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 8. 36.)

L. Imre, Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Kristallgittern. III. Weitere Untersuchungen über die Elementarprozesse der Ionenwanderungen an festflüssigen Phasengrenzen. (Eingegangen am 31. 8. 36.)

S. Kilpi und *H. Warsila*, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und das Ionenprodukt des Lösungsmittels in Wasser—Äthylalkoholgemischen. (Eingegangen am 1. 9. 36.)

S. Kilpi und *A. Meretoja*, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Wasser—Essigsäuregemischen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 8. 36.)

W. Brenschede, Eine elektromagnetische Kolbenpumpe für Laboratoriumszwecke. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 9. 36.)

G. V. Schulz, Über den osmotischen Druck von Methylcellulosen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 9. 36.)

Über die Bedeutung des Löslichkeitsproduktes sehr schwer löslicher Salze.

Von

E. Lange und K. Nagel.

(Eingegangen am 24. 7. 36.)

Das in bekannter Weise definierte Löslichkeitsprodukt schwerlöslicher Salze wird unter anderem, wenn eines der Ionen in größerer Konzentration vorliegt, zur Berechnung der unter dem Sättigungswert liegenden Konzentration des Gegenions nach dem Massenwirkungsgesetz verwendet. Hierbei ergeben sich bisweilen, insbesondere bei sehr schwer löslichen Salzen, Ionenkonzentrationen, die entweder überhaupt sinnlos klein sind oder als thermodynamisch bzw. elektrochemisch undefiniert gelten müssen. Trotzdem sind auch in solchen Fällen hieraus berechnete Folgerungen, insbesondere EMK-Werte, im Einklang mit dem Experiment.

Zur Klärung dieser Sachlage werden zunächst die tatsächlichen experimentellen Grundlagen überblicksmäßig erläutert. Diese erstrecken sich auf eine auch sonst thermodynamisch zweckmäßige Kennzeichnung einer Grundreaktion, der zugehörigen Grundreaktionsarbeit $\mathfrak{K}$, einer entsprechenden elektrochemischen Grundkette und ihrer elektromotorischen Grundkraft E_0. Mit diesen stets sinnvollen Größen hängt das Löslichkeitsprodukt Π, wenigstens formal, nach $\mathfrak{K} = -E_0 \cdot F = +RT \ln \Pi_{AgCl}$, für den Fall des Silberchlorids, zusammen.

Soweit die in diesen Systemen und Beziehungen vorkommenden Ionenkonzentrationen thermodynamisch definiert sind, d. h. größenordnungsmäßig wenigstens rund 10^{-10} normal betragen, können auch die Folgerungen im allgemeinen als thermodynamisch einwandfrei gelten. Allerdings müssen bei der Beurteilung der Gesamtlöslichkeit unter Umständen noch undissoziierte Anteile berücksichtigt werden, wie das Beispiel des $Hg(CN)_2$ zeigt.

Sofern sich aber rechnerisch undefiniert kleine Ionenkonzentrationen ergeben, haben die Rechnungen nur formale, unter Umständen allerdings rein praktisch ausreichende Bedeutung. Die in solchen Fällen auftretenden Galvanipotentiale können tatsächlich nicht von den kleinen Ionenkonzentrationen oder Löslichkeitsprodukten aus verstanden werden, sondern sind durch Zurückgehen auf die oben erwähnten elektrochemischen Grundlagen zu erklären.

Auf jeden Fall können die im Schrifttum angegebenen Löslichkeitsprodukte, entsprechend der oben erwähnten Beziehung, als Maß für die Grundreaktionsarbeit $\mathfrak{K}$ und für die elektromotorische Grundkraft E_0 der entsprechenden Kette gelten.

I. Fragestellung.

Das Löslichkeitsprodukt eines schwer löslichen Salzes, z. B. des $AgCl$, stellt definitionsgemäß das Produkt aus den Konzentrationen oder Aktivitäten[1]) der gelösten Ionen in einer reinen, von sonstigen Elektro-

[1]) Im folgenden wird der in höheren Konzentrationen zu berücksichtigende Unterschied zwischen Konzentration und Aktivität nur dort beachtet, wo es wichtig

lyten freien, gesättigten, wässerigen Salzlösung dar (siehe hierzu die beistehende schematische Darstellung des Systems; einmaliges Unterstreichen kennzeichnet hier und in den folgenden Ketten die flüssige,

$\underline{H_2O;\ Ag^+_{(s_{Ag^+})},\ Cl^-_{(s_{Cl^-})}}$
$\underline{\underline{AgCl}}$

doppeltes Unterstreichen die feste Phase[1])). Im Falle des $AgCl$ ist der Wert des Löslichkeitsproduktes $\Pi_{AgCl} = s_{Ag^+} \cdot s_{Cl^-} \approx 10^{-10}$ bei 18° C.

Aus solchen Zahlenwerten pflegt man meist u. a. die nachstehenden Folgerungen zu entnehmen:

Vor allem verwendet man diese Werte im Sinne des Massenwirkungsgesetzes, um in Lösungen, in denen das eine Ion, wegen vorhandener anderer Elektrolyte, eine über dem Sättigungswert liegende Konzentration besitzt, die Konzentration des anderen Ions zu berechnen. So würde sich z. B. in einer 1-normalen KCl-Lösung die Konzentration des Ag^+-Ions nach dem Löslichkeitsprodukt zu $\sim 10^{-10}$ ergeben.

Diese Berechnungsweise wird u. a. für die formale Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit des Galvani-Potentials eines elektrochemischen Zweiphasensystems, z. B. Silber/Silberionen—KCl-Lösung, benutzt. Man nimmt dabei an, daß das Silberion, das erfahrungsgemäß gegen Ag bei höheren Konzentrationen potentialbestimmend ist, im gesamten Gebiet, also auch bei KCl-Überschuß, das Galvani-Potential bestimmt.

Im übrigen pflegt man bisweilen das Löslichkeitsprodukt ohne weiteres als ein Maß für die Gesamtlöslichkeit des betreffenden schwerlöslichen Salzes in reiner, wässeriger, gesättigter Lösung anzusehen, indem man die nicht immer besonders geprüfte[2]) Annahme macht, daß außer den gelösten Ionen keine weiteren Lösungsbestandteile, also insbesondere keine undissoziierten Moleküle, vorhanden sind. Gestützt wird diese Auffassung durch die oft schon qualitativ sich bemerkbar machende geringe Löslichkeit des Salzes, die für undissoziierte Anteile scheinbar nichts übrigläßt.

Vor allem gegen die erstgenannte Folgerung lassen sich aber unter Umständen grundsätzliche Bedenken[3]) geltend machen, soweit

erscheint. Bei den zum Teil sehr geringen in Frage stehenden Konzentrationen fällt ohnehin der Unterschied praktisch nicht ins Gewicht.

[1]) Nach der Arbeit Lange, E., Z. Elektrochem. **40** (1934) 655. [2]) In der Zusammenstellung der Löslichkeitsprodukte im Landolt-Börnstein-Roth-Scheel ist bei einer Reihe von Salzen der durch besondere Versuche ermittelte Dissoziationsgrad angegeben. [3]) Vgl. hierzu die diesbezüglichen Erörterungen und

die Schlußfolgerungen nicht noch besonders experimentell belegt sind und daher zum Teil zu weit gehen. So wird man bezüglich der berechneten kleinen Ionenkonzentrationen dann berechtigte Bedenken haben, wenn die formal ermittelten Zahlenwerte entweder praktisch überhaupt keine eindeutige stoffliche Bedeutung[1]) mehr besitzen oder ihnen keine thermodynamische oder elektrochemische Definiertheit zugeschrieben werden kann. Beispielsweise würde etwa in einer 1-molaren Na_2S-Lösung wegen des formalen Wertes des Löslichkeitsproduktes für HgS $\Pi_{HgS} = 10^{-54}$ formal eine Hg^{2+}-Ionenkonzentration von 10^{-54} Mol/Liter vorhanden sein. Es wären also rund 10^{30} Liter Lösung für ein einziges Hg^{2+}-Ion notwendig, ein natürlich stofflich sinnloses Ergebnis. Als Beispiel für eine zwar stofflich noch vorstellbare, aber elektrochemisch nur unter günstigen Bedingungen noch als definiert[2]) geltende Konzentration kann bereits die Größenordnung 10^{-8} für c_{Ag^+} gelten, die etwa in einer reinen, gesättigten AgJ-Lösung vorkommt. Mit radioaktiven Methoden[3]) scheint man noch in 10^{-12} normalen Ionenlösungen unter ausgewählten Versuchsbedingungen definierte Galvani-Potentiale erhalten zu können.

Schrifttumsangaben bei ANDAUER, M. und LANGE, E., Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 247, insbesondere S. 253ff.

[1]) Eine Widerlegung der Ansicht, daß so geringe Konzentrationen stoffliche und energetische Bedeutung haben, erscheint — nicht zum erstenmal — auch deshalb wünschenswert, weil man bisweilen von homöopathischer Seite her zur Verständlichmachung der dort verwendeten, zum Teil unwahrscheinlich kleinen Konzentrationen („Potenzen") auf die angeblichen „physikalisch definierten" Ionenwirkungen hinweist. [2]) In der Arbeit von BERGER, R. und LANGE, E., Z. Elektrochem. **36** (1930) 985, wurde durch genaue Aufnahme der Potentialkurve der potentiometrischen Fällungstitration des AgJ in der Nähe des Äquivalenzpunktes nachgewiesen, daß hier unter besonderen, günstig gewählten Versuchsbedingungen noch einigermaßen definierte Galvanipotentiale, trotz der geringen Ag^+- und J^--Ionenkonzentrationen, herrschen. [3]) Während z. B. im System Hg/Hg-Ion nach BREINDL, H. und SÖLLNER, K., Z. Elektrochem. **38** (1932) 845, bereits unterhalb 10^{-4} normal undefinierte Galvanipotentiale vorliegen, und auch nach KRIUKOV, P. A. und AWSEJEWITSCH, G. P., Z. Elektrochem. **39** (1933) 890, bei ähnlich großen Konzentrationen im Gebiet des Äquivalenzpunktes bei der potentiometrischen Titration unregelmäßige Verhältnisse zu herrschen scheinen, sind von v. HEVESY, G., Handb. d. Phys. XXII, 1. 2. Aufl. S. 320, und später von HÄISSINSKY, M., J. Chim. physique **32** (1935) 116, mit radioaktiven Metallionen, am System Bi/Bi-Ion, noch bis zu der genannten geringen Konzentration von 10^{-12} norm. einigermaßen definierte Galvanipotentiale unter den dortigen besonderen Versuchsbedingungen beobachtet worden.

Die Auffassung, daß derartig kleine Ionenkonzentrationen tatsächlich vorhanden und wirksam sind, führt nun zweifellos in vielen Fällen formal zu Folgerungen, die mit dem Experiment im Einklang sind. Man pflegt deshalb oft auf die im Schrifttum schon mehrfach zu findenden[1]), oben gekennzeichneten Bedenken entweder überhaupt nicht einzugehen, oder sie mit nicht immer ganz berechtigten Zusatzannahmen zu umgehen. Da sich aber außer dieser unbefriedigenden Auffassung von der Sachlage unter Umständen auch unrichtige Folgerungen ergeben können, erscheint es wohl angebracht, im folgenden, ausgehend von den tatsächlichen experimentellen Grundlagen, eine diese theoretischen Schwierigkeiten nicht aufweisende Darstellung der wesentlichen Gesichtspunkte überblicksmäßig zu geben.

II. Die meist benutzte experimentelle, elektrochemische Grundlage und ihre thermodynamische Auswertung.

1. Wenn auch in manchen Fällen Leitfähigkeitsmessungen[2]) zur Bestimmung der Ionenkonzentrationen in reinen, gesättigten Lösungen herangezogen werden können, so wollen wir doch von der experimentellen Grundlage ausgehen, die zur Ermittlung von Löslichkeitsprodukten gerade auch der besonders schwer löslichen Salze meist verwendet wird. Sie sei an dem einfachen Beispiel des *AgCl* grundsätzlich erläutert. Man geht, ungeachtet dessen, daß bei der praktischen Durchführung die EMK-Werte verschiedener Ketten[3]) benutzt und kombiniert werden, im wesentlichen von der Messung der EMK einer Grundkette[4]) aus, in der sich die Grundreaktion[5]):

$$\underset{\text{II}}{\boxed{H_2O;\ Ag^+\ (a=1)}} + \underset{\text{IV}}{\boxed{H_2O;\ Cl^-\ (a=1)}} \longrightarrow \underset{\text{V}}{\boxed{AgCl}}$$

abspielt.

[1]) Vgl. hierzu die diesbezüglichen Erörterungen und Schrifttumsangaben bei Andauer, M. und Lange, E., Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 247, insbesondere S. 253ff. [2]) Siehe die Angaben in der Zusammenstellung der Löslichkeitsprodukte im Landolt-Börnstein-Roth-Scheel. [3]) Eine neuere Arbeit, in der solche Ketten zur Bestimmung von Löslichkeitsprodukten sehr schwer löslicher Salze (*Hg*-Salze) benutzt werden, ist die von Brodsky, A. E., Z. Elektrochem. **35** (1929) 836. [4]) Über die Begriffe „Grundkette“ und „elektromotorische Grundkraft“, siehe Lange, E. und Nagel, K., Z. Elektrochem. **42** (1936) 50ff. [5]) Die hier verwendeten zweckmäßigen Begriffe „Grundreaktion“ und „Grundreaktionsarbeit“, die den im angelsächsischen Schrifttum schon seit Jahren eingebürgerten Begriffen der Standardreaktion entsprechen, sind ent-

Grundreaktionsarbeit [1]):

$$\mathfrak{R} = -\,{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} + {}_{\mathrm{V}}\mu_{AgCl}. \tag{1}$$

Elektrochemisch spielt sich diese Reaktion in folgender Grundkette ab:

I	II	III	IV	V	I′
	H_2O;	H_2O;	H_2O;		
Ag^+ ←	$Ag^+_{(a=1)}$	K^+	K^+	Ag^+ ←	Ag^+
$\ominus$	NO_3^-	NO_3^-	$Cl^-_{(a=1)}$ →	Cl^-	$\ominus$

Die elektrochemische Grundkraft [2]) ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \equiv {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{I'}}\varphi &= {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi + ({}^{\mathrm{II}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi \approx 0) + ({}^{\mathrm{III}}\Delta^{\mathrm{IV}}\varphi \approx 0) + {}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{V}}\varphi + {}^{\mathrm{V}}\Delta^{\mathrm{I'}}\varphi \\ &= \left[\overbrace{{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{Ag^+}} + \overbrace{{}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{Cl^-}} + \overbrace{{}_{\mathrm{I'}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{Ag^+}}\right]\frac{1}{F} \\ &= \left[{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} + {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{AgCl}\right]\frac{1}{F} \\ &= -\,\mathfrak{R}\cdot\frac{1}{F}. \end{aligned} \tag{2}$$

Es handelt sich hierbei um den Abscheidungsvorgang von $AgCl$, bei dem das Ag^+-Ion aus einer wässerigen Silberionenlösung von der Silberionenaktivität $a_{Ag^+} = 1$ und das Cl^--Ion aus einer wässerigen Chlorionenlösung von der Chlorionenaktivität $a_{Cl^-} = 1$ in $AgCl$ übergeht.

2. Weisen die Ionenkonzentrationen von der Aktivität 1 abweichende, beliebige, aber nicht zu geringe Werte auf, findet also die Reaktion

$$\boxed{H_2O;\ Ag^+ (a \neq 1)} + \boxed{H_2O;\ Cl^- (a \neq 1)} \longrightarrow \boxed{AgCl}$$

statt, so ergibt sich eine Reaktionsarbeit

$$\mathfrak{R} = -\,{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} + {}_{\mathrm{V}}\mu_{AgCl},$$

die mit der Grundreaktionsarbeit $\mathfrak{R}$ in einfacher Beziehung steht. Es ist nämlich:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= -\,{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} - RT\ln {}_{\mathrm{II}}a_{Ag^+} - {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} - RT\ln {}_{\mathrm{IV}}a_{Cl^-} + {}_{\mathrm{V}}\mu_{AgCl} \\ &= \mathfrak{R} - RT\ln({}_{\mathrm{II}}a_{Ag^+}\cdot {}_{\mathrm{IV}}a_{Cl^-}). \end{aligned} \tag{3}$$

Elektrochemisch verwirklicht wird diese Reaktion in folgender Kette:

---

nommen aus SCHOTTKY, W., Thermodynamik, Berlin 1929. Hinsichtlich der Bezeichnungsmöglichkeit vgl. auch Z. Elektrochem. **42** (1936) 60, Fußnote 2.

[1]) Siehe Anm. 5, S. 324. [2]) Siehe Anm. 4, S. 324.

I	II	III	IV	V	I'
$Ag^+ \leftarrow$ $\ominus$	H_2O; $Ag^+_{(a \neq 1)}$ NO_3^-	H_2O; K^+ NO_3^-	H_2O; K^+ $Cl^-_{(a \neq 1)} \rightarrow$	$Ag^+ \leftarrow$ Cl^-	Ag^+ $\ominus$

Für die elektromotorische Kraft ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
E_0 \equiv {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{I'}}\varphi &= {}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi + ({}^{\mathrm{II}}\Delta^{\mathrm{III}}\varphi \approx 0) + ({}^{\mathrm{III}}\Delta^{\mathrm{IV}}\varphi \approx 0) + {}^{\mathrm{IV}}\Delta^{\mathrm{V}}\varphi + {}^{\mathrm{V}}\Delta^{\mathrm{I'}}\varphi \\
&= \left[\overbrace{{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{I}}\mu_{Ag^+}} + \overbrace{{}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{Cl^-}} + \overbrace{{}_{\mathrm{I'}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{Ag^+}}\right] \\
&= \left[{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} + {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} - {}_{\mathrm{V}}\mu_{AgCl}\right]\frac{1}{F} = -\mathfrak{R}\cdot\frac{1}{F}
\end{aligned}
$$

$$E = \left[-\mathfrak{R} + RT \ln ({}_{\mathrm{II}}a_{Ag^+} \cdot {}_{\mathrm{IV}}a_{Cl^-})\right]\frac{1}{F} \quad \text{oder}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln ({}_{\mathrm{II}}a_{Ag^+} \cdot {}_{\mathrm{IV}}a_{Cl^-}).$$

Diese Formeln gestatten, gegebenenfalls unter Verwendung der mittleren Aktivitätskoeffizienten, die Reaktionsarbeit $\mathfrak{R}$ bzw. die elektromotorische Kraft E bei beliebigen Ionenkonzentrationen aus der Grundreaktionsarbeit $\mathfrak{R}$ bzw. der elektromotorischen Grundkraft E_0 zu berechnen. Umgekehrt lassen sich die Grundgrößen berechnen, wenn die Meßwerte E von Ketten mit beliebigen Ionenkonzentrationen vorliegen.

3. Besonderes Interesse beansprucht der Fall, wenn die von der Ionenaktivität 1 abweichenden Konzentrationen die Sättigungskonzentrationen s_{Ag^+} bzw. s_{Cl^-} der Silber- bzw. Chlorionen in einer reinen, wässerigen Silberchloridlösung darstellen. Es handelt sich dann um den Abscheidungsvorgang:

$$\underset{\mathrm{II}}{\boxed{H_2O;\ Ag^+(s_{Ag^+})}} + \underset{\mathrm{IV}}{\boxed{H_2O;\ Cl^-(s_{Cl^-})}} \longrightarrow \underset{\mathrm{V}}{\boxed{AgCl}}$$

mit der Reaktionsarbeit

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{R}_{\text{sätt.}} &= -{}_{\mathrm{II}}\mu_{Ag^+} - {}_{\mathrm{IV}}\mu_{Cl^-} + {}_{\mathrm{V}}\mu_{AgCl} \\
&= \mathfrak{R} - RT \ln ({}_{\mathrm{II}}s_{Ag^+} \cdot {}_{\mathrm{IV}}s_{Cl^-}) = 0.
\end{aligned} \tag{7}
$$

Die zugehörige Kette ist:

I	II	IV	V	I'
$Ag^+ \leftarrow$ $\ominus$	H_2O; $Ag^+_{(s_{Ag^+})}$ $Cl^-_{(s_{Cl^-})}$	H_2O; $Ag^+_{(s_{Ag^+})}$ $Cl^-_{(s_{Cl^-})} \rightarrow$	$Ag^+ \leftarrow$ Cl^-	Ag^+ $\ominus$

(Der hier natürlich unnötige fremde Zwischenelektrolyt wurde der Einfachheit halber fortgelassen.)

Notwendigerweise ist die EMK dieser Kette

$$E_{\text{sätt.}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln ({}_{\text{II}}s_{Ag^+} \cdot {}_{\text{IV}}s_{Cl^-}) \qquad (8)$$
$$= 0.$$

Mit Hilfe des definierten Löslichkeitsproduktes $\Pi_{AgCl} = s_{Ag^+} \cdot s_{Cl^-}$ ergeben sich dann aus (7) und (8) die Beziehungen:

$$\mathfrak{R}_{\text{sätt.}} = \mathfrak{R} - RT \ln \Pi_{AgCl} = 0. \qquad (9)$$

und entsprechend $E_{\text{sätt.}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \Pi_{AgCl} = 0,$ (10)

$$E_0 = -\frac{RT}{F} \ln \Pi_{AgCl}. \qquad (11)$$

Hiernach kann man also auch das Löslichkeitsprodukt (selbst wenn die darin enthaltenen Konzentrationswerte unter Umständen gar keine reale Bedeutung haben sollten) mindestens als Maß der Grundreaktionsarbeit $\mathfrak{R}$ und der elektromotorischen Grundkraft E_0 verwenden, oder umgekehrt, letztere aus den im Schrifttum angegebenen Π-Werten berechnen.

4. Setzt man beispielsweise in die oben für die EMK E einer Kette mit beliebigen, insbesondere höheren Cl-Ionenkonzentrationen abgeleitete Formel (6) an Stelle von E_0: $-\frac{RT}{F} \ln \Pi_{AgCl}$ ein, so kann man (6) auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F}\left[-\ln \Pi_{AgCl} + \ln ({}_{\text{II}}a_{Ag^+} \cdot {}_{\text{IV}}a_{Cl^-})\right] \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_{\text{II}}a_{Ag^+} \cdot {}_{\text{IV}}a_{Cl^-}}{\Pi_{AgCl}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}_{\text{II}}a_{Ag^+}}{{}_{\text{IV}}a_{Ag^+}}. \end{aligned}\right| \qquad (12)$$

Die Kette stellt sich also jetzt formal als eine Konzentrationskette der Silberionen dar, bei der sich die Ag^+-Ionenkonzentration in der Phase IV aus der dort herrschenden, vorgegebenen Cl^--Ionenkonzentration über das Löslichkeitsprodukt Π_{AgCl} berechnen läßt.

Die im vorstehenden aus der Betrachtung der Grundreaktion bzw. der Grundkette gewonnenen Beziehungen haben die erörterte Bedeutung, so lange die Konzentrationen der Ionen so groß sind, daß sie sinnvolle thermodynamische und elektrochemische Wirkungen ausüben, also z. B. tatsächlich das ihnen zugeschriebene Galvanipotential bedingen. Soweit dies, wie etwa beim $AgCl$, auch im Gebiete der Äquivalenzkonzentrationen noch der Fall ist, bedeutet das aus $\mathfrak{R}$ bzw. E_0 berechnete Löslichkeitsprodukt Π wirklich das Produkt thermodynamisch definierter Ionenkonzentrationen.

Dies kommt u. a. zum Ausdruck bei einer dann auch oft angewandten anderen Bestimmungsmöglichkeit[1]) des Löslichkeitsproduktes, bei der man von der elektrischen Leitfähigkeit reiner, gesättigter, wässeriger Lösungen dieser schwer löslichen Salze ausgeht. Auch bei der Nephelometrie[2]) macht man bekanntlich im Gebiete des Äquivalenzpunktes von dieser realen Bedeutung des Ionenproduktes Gebrauch.

Wie nunmehr aus den bisherigen Ableitungen genauer zu erkennen ist, kommt es sowohl bei der Betrachtung der Grundreaktion als auch der von den Grundreaktionsbedingungen abweichenden Verhältnisse und der entsprechenden elektrochemischen Ketten nur auf die Konzentration der Ionen an. Keine Rolle spielt dabei die Konzentration etwa noch vorhandener, undissoziiert gelöster Moleküle des schwerlöslichen Salzes. Daher erhält man auf den bisher erwähnten experimentellen Grundlagen unter Anwendung obiger Beziehungen auch nur Aufschluß über diese Konzentrationen der betreffenden Ionen, also z. B. der Ag^+- bzw. Cl^--Ionen, keinesfalls aber über die Menge etwa vorhandener, undissoziierter $AgCl$-Moleküle. Zwar weiß man aus dem gesamten sonstigen Verhalten solcher schwerlöslicher Salze, daß es sich nur um absolut kleine Konzentrationen solcher Moleküle handeln könnte. Ob sie aber im Verhältnis zu den vorhandenen kleinen Ionenkonzentrationen zu vernachlässigen sind, wäre erst jeweils besonders zu prüfen. Daß außer der Ionenlöslichkeit unter Umständen sogar noch ein erheblicher Anteil undissoziiert gelöster Moleküle vorkommen kann, zeigen die Beispiele des $Hg(OH)_2$ und vor allem des $Hg(CN)_2$, wo die Gesamtlöslichkeit wesentlich größer ist als die sich aus dem kleinen Ionenprodukt ergebende Ionenlöslichkeit.

III. Über unberechtigte Anwendungen vorstehender Ableitungen zur formalen Berechnung undefiniert kleiner Ionenkonzentrationen.

Im Gegensatz zu den vorstehenden, noch als definiert zu bezeichnenden Verhältnissen werden, wie eingangs erwähnt, die obigen Ableitungen bisweilen auch auf Fälle angewandt, bei denen die Ionenkonzentrationen entweder überhaupt sinnlos klein oder thermodynamisch bzw. elektrochemisch undefiniert sind.

Diese Gesichtspunkte gewinnen bereits im Falle des $AgCl$ Bedeutung, insofern als man wohl oft schon nicht mehr von einer elektrochemisch definiert wirksamen Silberionenkonzentration sprechen kann, wenn in der Phase IV die Konzentration der Cl-Ionen beispielsweise 1 normal, also c_{Ag^+} formal, nach dem Löslichkeitsprodukt, gleich

[1]) Siehe die Angaben in der Zusammenstellung der Löslichkeitsprodukte im LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL. [2]) Über die Durchführung dieser mit besonders hohen Genauigkeitsansprüchen zur Bestimmung von Atomgewichten vornehmlich beim $AgCl$ benutzten, von TH. W. RICHARDS stammenden Arbeitsweise siehe unter anderen die Arbeiten von O. HÖNIGSCHMID.

$\sim 10^{-10}$ ist. Zwar stellt sich in einer solchen konzentrierteren *KCl*-Lösung, wie etwa der betreffende *Cl*-Ast der Potentialkurve bei der potentiometrischen Fällungstitration des *AgCl* zeigt, ein ebenso definiertes Galvanipotential einer „Silber"-Elektrode ein, wie in einer Lösung mit definierter Silberionenkonzentration, und dieses Galvanipotential entspricht formal genau der nach obiger Ableitung (12) berechneten kleinen Silberionenkonzentration. Trotzdem ist hieraus aber nicht die Bestätigung dafür zu entnehmen, daß eine solche Silberionenkonzentration tatsächlich vorhanden und für das definierte Galvanipotential maßgebend ist. Letzteres wird vielmehr, auf dem Umweg über eine Elektrode zweiter Art, durch die in hoher, definierter Konzentration vorhandenen Chlorionen in thermodynamisch einwandfreier Weise eingestellt, ähnlich wie in den eingangs erwähnten elektrochemischen Ketten an den Phasengrenzen IV/V. Daß man mit der aus dem Löslichkeitsprodukt berechneten und, wie in einer Konzentrationskette wirksamen, kleinen Metallionenkonzentration, auch wenn diese bei schwer löslichen Salzen undefiniert klein ist, formal richtig rechnen kann, ist nicht verwunderlich: Das hierbei verwendete „Löslichkeitsprodukt" ist ja in Wirklichkeit als reine Rechengröße erst aus der tatsächlichen EMK einer Kette nach (11) errechnet worden, so daß sich bei umgekehrter Anwendung der gleichen Beziehungen (11) und (6) hieraus wieder die richtige, beobachtbare EMK notwendigerweise ergibt.

Während bei der potentiometrischen Fällungstitration des *AgCl* die Silberionen auf der sogenannten Silberseite und im Gebiete des Äquivalenzpunktes im Sinne des Löslichkeitsproduktes als elektrochemisch definiert gelten können und nur auf der Chlorseite eine andere Erklärung erforderlich ist, liegen die Verhältnisse bei Salzen mit noch erheblich kleineren Löslichkeitsprodukten insofern noch verwickelter, als hier im Umschlagsgebiet weder die Anionen noch die Kationen, ungeachtet der formalen Berechnungsmöglichkeit ihrer Konzentrationen aus dem Löslichkeitsprodukt, elektrochemisch definierte Konzentrationswerte aufweisen. Solange noch genügend große Ionenkonzentrationen vorliegen, treten in solchen Fällen zwar auf der Kationen- und auf der Anionenseite noch definierte Galvanipotentiale auf. Im eigentlichen Umschlagsgebiet sind aber keine definierten Verhältnisse mehr zu erwarten, wie es bei Salzen mit sehr kleinem Löslichkeitsprodukt auch tatsächlich beobachtet wird. Es treten nämlich hier Schwankungen der EMK-Werte auf, die man auf „sekun-

däre Störungen", wie Adsorptionserscheinungen usw., zurückzuführen pflegt; in Wirklichkeit bedeutet dies nur eine Umschreibung der elektrochemischen Undefiniertheit solcher Systeme. Auf Systeme mit Komplexionen, wo auch definierte Galvanipotentiale herrschen, die ebenfalls nicht auf kleine Metallionenkonzentrationen, aber auch nicht auf Elektroden zweiter Art zurückgeführt werden können, ist an anderer Stelle hingewiesen worden[1]).

IV. Schlußbemerkung.

Überblickt man die an obigen ausgewählten Beispielen dargelegten Verhältnisse, so ist zunächst festzustellen, daß die im Schrifttum schon mehrfach geäußerten Bedenken gegen die Auffassung der berechneten, außerordentlich kleinen Ionenkonzentrationen als wirkliche Größen, sei es nun grundsätzlich oder im Sinne thermodynamischer bzw. elektrochemischer Definiertheit, unter Umständen vollkommen berechtigt sind. Das gilt dann auch für die damit zusammenhängenden, entsprechend kleinen Löslichkeitsprodukte mancher sehr schwer löslicher Salze. Bei genauer Betrachtung wird sich in solchen Fällen[2]) stets eine andere, einwandfreiere Erklärung der beobachteten Tatsachen finden lassen.

Dagegen wird sich in vielen Fällen gegen die Verwendung dieser geringen Löslichkeitsprodukte zur rein formalen, theoretischen Berechnung von beobachteten Werten praktisch nichts einwenden lassen, solange man sich über diesen Charakter klar ist. Im besonderen stellt das Löslichkeitsprodukt bei sehr schwer löslichen Salzen nur einen umgerechneten, anderen Zahlenwert für die tatsächlich auftretende Grundreaktionsarbeit $\mathfrak{A}$ einer Grundreaktion bzw. für die elektromotorische Grundkraft E_0 einer entsprechenden elektrochemischen Grundkette dar. Für Zwecke, die über diese rein praktischen Ziele hinausgehen, ist das Zurückgehen auf die wirkliche Grundlage dieser Rechengröße unerläßlich. Beispielsweise wird über die tatsächliche Gesamtlöslichkeit eines sehr schwerlöslichen Salzes das Löslichkeitsprodukt noch keinen Aufschluß geben, um so mehr, als hierbei auch noch mit dem Vorhandensein von geringen Konzentrationen undissoziierter Moleküle zu rechnen ist.

[1]) Siehe den Artikel von Lange, E., Handb. d. Exp.-Phys. XII, 2, S. 281.

[2]) So dürften weder die H^+-Ionen bei einer 1 norm. OH^--Konzentration noch die OH^--Ionen bei einer 1 norm. H^+-Konzentration potentialbestimmend wirken. Siehe hierzu: Andauer, M. und Lange, E., Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 245.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

23. Juli 1936.

Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. IV.

Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle II. Der Einfluß metallischer Beimengungen.

Von

Ernst Cohen und **A. K. W. A. van Lieshout.**

(Eingegangen am 31. 7. 36.)

Es wurde der Einfluß von Beimengungen fremder Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem Zinn bekannter mechanischer und thermischer Vorgeschichte studiert. Dabei stellte sich heraus, daß bereits äußerst geringe Mengen *Pb, Sb, Bi, Cd* bzw. *Ag* diese Geschwindigkeit herabsetzen, während *Zn* und *Al* dieselbe enorm beschleunigen. Im Falle des Zinkes wurde ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei einem Gehalte von 0·05% festgestellt.

Einleitung.

Nachdem wir in einer früheren Arbeit[1]) den Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit eines reinen polymorphen Metalls (Zinn) studiert hatten, lag es auf der Hand, nunmehr diesen Einfluß zu untersuchen, falls es sich um ein Metall handelte, welches geringe metallische Beimengungen enthielt. Diesem Problem kommt eine um so größere Bedeutung zu, als in der Technik ja fast immer mechanisch deformierte Metalle zur Verwendung gelangen, welche kleinere bzw. größere Mengen von Fremdmetallen enthalten.

Bereits gelegentlich der ersten Studien über die Umwandlung von weißem in graues Zinn legte J. FRITZSCHE[2]) sich die Frage vor, ob sich ein solcher Einfluß nachweisen ließ. Da seine Erfahrungen sich aber nicht mit denjenigen der Technik deckten, schloß er den betreffenden Passus seiner Mitteilung mit den Worten: „Auch hier werden weitere Versuche mehr Aufklärung bringen."

Auch P. FARUP[3]), sowie G. TAMMANN und K. L. DREYER[4]) und in jüngster Zeit C. W. MASON und W. D. FORENG[5]) haben sich mit dieser Frage befaßt; da diesen Autoren, deren Arbeiten wir später

[1]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 169. [2]) FRITZSCHE, J., Mem. l'acad. imp. sci. St. Pétersbourg (7) **15** (1870) Nr. 5. [3]) FARUP, P., Tekn. Ugeblad **55** (1908) 29. Mai. Tids. Kemi, Farm. terapi **1908**, Nr. 11 und 12. [4]) TAMMANN, G. und DREYER, K. L., Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 97. [5]) MASON, C. W. und FORENG, W. D., Metals and Alloys **1935**, 87.

ausführlich zu besprechen beabsichtigen, der enorme Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinns, welcher von uns in letzter Zeit festgestellt wurde, selbstverständlich nicht bekannt sein konnte, haben wir das Problem unter Zugrundelegung unserer jüngsten Erfahrungen aufs neue studiert. Es galt somit die Frage zu beantworten: welchen Einfluß übt der Zusatz von Beimengungen fremder Metalle auf die Umwandlungsgeschwindigkeit von weißem Zinn bekannter mechanischer und thermischer Vorgeschichte aus.

Materialien und Versuchstechnik.

1. Das von uns verwendete Zinn entstammte einem Block Banka-Zinn (*Sn* 99·95%; *Sb* 0·007%; *As nil*; *Pb*-Spur; *Bi nil*; *Cu* 0·018%; *Fe* 0·045%; *Ag nil*; *S*-Spur). Die Metalle *Pb*, *Sb*, *Bi*, *Cd* und *Zn* waren die reinsten Kahlbaum-Produkte; das *Al* in Drahtform war Aluminium metallic von Merck, während unser *Ag* reinstes Münzsilber war, von der Reichsmünze hierselbst bezogen[1]).

2. Die Zinnlegierungen stellten wir uns folgendermaßen her: Gewogene Mengen der betreffenden Metalle schmolzen wir in ein Pyrexglasrohr in vacuo ein, welches sodann erhitzt wurde. Nachdem der Inhalt sich verflüssigt hatte, schüttelten wir das Rohr kräftig und ließen durch Umdrehen desselben die Schmelze in den unteren Teil fließen. Nachdem das Ganze an der Luft auf Zimmertemperatur gekühlt war, entfernten wir das Glasrohr. Der so gebildete Metallstab hatte einen Durchmesser von 11 mm. Nachdem die Oberfläche desselben mittels einer Feile gereinigt war, walzten wir die Stäbe von 11 auf 4 mm, wobei sowohl das Metall wie die Walze in der früher beschriebenen Weise[2]) auf −80° C gehalten wurde. Den so gebildeten

[1]) Über die „Kahlbaum"-Präparate teilte uns die Firma Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, freundlichst folgendes mit: Blei in Stangen zur Analyse, Untersuchung von 50 g ergab: *Ag* etwa 3 bis 8 g pro Tonne; *Sb* geringe Spuren; *Bi* nicht erkennbar; *As* nach MARSH bei der Verwendung von 10 g Metall sehr häufig abwesend. *Cu*—*Sn*—*Cd*—*Ni*—*Zn* nicht erkennbar. *Fe* geringe Spuren und auch weniger. Auf *P*, *S*, *Se* und *Te* ist nicht geprüft worden. Diese Stoffe dürften aber, wenn überhaupt, nur in ganz geringen Spuren in dem Präparat enthalten sein. Antimon: Smp. 630·51 −0·03°. Al_2O_3 $4 \cdot 10^{-5}$; SiO_2 $3 \cdot 10^{-5}$; *As* $2 \cdot 10^{-4}$; *Pb* $2 \cdot 10^{-5}$; *Zn* $3 \cdot 10^{-6}$; *Fe* $3 \cdot 10^{-6}$. Cadmium: 99·9%, höchstens Hauch Eisen, so gut wie bleifrei, nicht völlig zinkfrei, frei von Kupfer, Nickel, Thallium und Mangan. Zink: in 20 g kein Arsen, höchstens 0·05% Fremdmetalle (Blei, Cadmium), höchstens 0·001% *Mn*, höchstens 0·00025% *Fe*, zuweilen nicht völlig frei von *S* und *P* (nach Merck geprüft) 99·95%.

[2]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 169, speziell § 8.

Draht zerschnitten wir in Stücke von je 7 cm Länge und schmolzen dieselben in Glasröhrchen von 7 mm innerem Durchmesser ein. Sodann brachten wir diese in ein Bad[1]) von $-50°$ C und beobachteten den Gang der Umwandlung nach je 24 Stunden.

3. Es stellte sich dabei die überraschende Tatsache heraus, daß manche der zugesetzten Metalle die Umwandlungsgeschwindigkeit des mechanisch deformierten Zinns verlangsamen, andere dagegen dieselbe beschleunigen. Dementsprechend geben wir unsere Resultate in zwei Abschnitten.

A. Metalle, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit des mechanisch deformierten Zinns verlangsamen.

4. Unsere Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse. In der Kolumne mit der Überschrift „Zeit" sind die Zeiten (in 24 Stunden als Einheit) verzeichnet, während welcher die Drähte auf $-50°$ C gehalten waren. Es wurde stets, falls nicht anders bemerkt, mit drei Drähten derselben Legierung bzw. des Banka-Zinns experimentiert.

Tabelle 1. Temperatur $-50°$ C.

Zeit	1% *Bi*	1% *Pb*	1% *Sb*	1% *Cd*	1% *Ag*	50% *Pb*	Banka
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	3
7	0	0	0	0	1	0	
8	0	0	0	0	3	0	
18	0	0	0	3		0	
43	0	0	0			0	

Die Zahlen in den anderen Kolumnen bezeichnen die Anzahl der Drähte, bei welchen nach den betreffenden Zeiten das Eintreten der Zinnpest sichtbar wurde.

Die Zahlen der Kolumne, welche mit „Banka" überschrieben ist, beziehen sich auf Banka-Zinn von der oben (§ 1) genannten Zusammensetzung, welches dieselbe mechanische (thermische) Vorgeschichte hatte wie die untersuchten Legierungen.

Der Tabelle 1 läßt sich entnehmen, daß, während das Banka-Zinn bereits nach 5 Tagen von der Zinnpest befallen ist, die Legierungen, welche 1% *Bi*, *Pb* bzw. *Sb* enthalten, selbst nach 43 Tagen noch keine Spur davon aufweisen. Der Zusatz von 1% *Cd* bewirkt, daß erst nach 18 Tagen, der von 1% *Ag*, daß erst nach 8 Tagen die

Umwandlung eintritt. Bei den 50% *Pb* enthaltenden Drähten (Legierung, welche zum Löten verwendet wird) ist die Zinnpest nach 43 Tagen noch nicht sichtbar.

5. Im Anschluß an die Untersuchung von Mason und Forgeng, welche die Zeit, während welcher sie ihre Versuche fortsetzten, nicht angeben und die mechanische und thermische Vorgeschichte ihres Materials nicht definieren, zogen wir *Bi*-Legierungen in den Kreis unserer Untersuchung, welche 0·1; 0·01 bzw. 0·001% *Bi* enthielten und der in § 2 beschriebenen mechanischen (thermischen) Vorbehandlung unterworfen gewesen waren.

Unsere Tabelle 2 enthält die diesbezüglichen Ergebnisse, welche die stark verlangsamende Wirkung auch sehr geringer Spuren *Bi* beleuchtet.

Tabelle 2. Temperatur −50° C.

Zeit	0·1% *Bi*	0·01% *Bi*	0·001% *Bi*	Banka
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	3
21	0	1	0	
25	0	3	3	
43	0			

B. Metalle, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit des mechanisch deformierten Zinns beschleunigen.

6. Als wir eine Legierung von Banka-Zinn mit 1% *Zn* bzw. mit 1% *Al*, nachdem dieselbe die in § 2 genannte mechanische Deformierung durchgemacht hatte, einer Temperatur von −50° C unterwarfen, trat die Zinnpest bereits nach einigen Stunden ein.

Diese Tatsache veranlaßte uns, die betreffenden Versuche in ausgedehntem Maßstabe auszuführen. Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Ergebnisse, welche nunmehr ohne weiteres verständlich sein dürften.

Tabelle 3. Temperatur −50° C.

Zeit	1% *Zn*	0·5% *Zn*	0·1% *Zn*	0·05% *Zn*	0·01% *Zn*	Banka
1	0	0	1	3	0	0
2	0	0	3		1	0
3	0	0			1	0
4	0	0			1	0
5	3	3			3	0
6						0
7						1
8						3

Tabelle 4. Temperatur $-50°$ C.

Zeit	0·5% *Al*	0·1% *Al*	0·05% *Al*	0·1% *Al*	Banka
1	3	3	3	3	0
2					0
3					0
4					3

Bereits sehr geringe *Zn*- bzw. *Al*-Zusätze beschleunigen die Umwandlung ganz enorm, so daß bereits nach einigen Tagen die betreffenden Drähte völlig zu grauem Pulver zerfallen waren, während das reine Zinn die Zinnpest bei der nämlichen Temperatur ($-50°$ C) nur an einzelnen Stellen zeigte.

Bei der Zinklegierung tritt außerdem die interessante Erscheinung auf, daß diejenige mit 0·05 % Zink ein Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit aufweist. Wie die Tabelle 5 zeigt, tritt auch bei 0° C dieselbe Erscheinung auf.

Tabelle 5. Temperatur 0° C.

Zeit	1% *Zn*	0·5% *Zn*	0·1% *Zn*	0·05% *Zn*	0·01% *Zn*	Banka
1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	2	0	0
5	0	0	0	3	0	0
18	0	0	2		0	0
36	0	0	3		0	0
39	0	1			0	0
47	0	3			0	0
62	0				0	0

7. Wir haben die Umwandlungsgeschwindigkeit der Zinn—Zink- bzw. Zinn—Aluminium-Legierungen, welche 0·05 % des betreffenden Fremdmetalls enthalten, auch bei verschiedenen Temperaturen studiert. Die Ergebnisse findet man in den Tabellen 6 und 7 verzeichnet.

Tabelle 6.

Zeit	0° C		$-11°$ C		$-22°$ C		$-50°$ C	
	0·05% *Zn*	Banka	0·05% *Zn*	Banka	0·05% *Zn*	Banka	0·05% *Zn*	Banka
1	0	0	0	0	0	0	3	0
2	0	0	3	0	3	0		0
3	0	0		0		0		0
4	3	0		0		3		3
7		0		1				
8		0		1				
13		0		3				
27		0						

Tabelle 7.

Zeit	0° C		−11° C		−22° C		−50° C	
	0·05% *Al*	Banka	0·05% *Al*	Banka	0·05% *Al*	Banka	0·05% *Al*	Banka
1	0	0	1	0	3	0	3	0
2	0	0	3	0		0		3
4	1	0		0		3		
5	2	0		0				
6	2	0		0				
7	2	0		0				
8	3	0		3				

Die beschleunigende Wirkung des *Zn* bzw. des *Al* tritt bei allen Temperaturen zutage. So trat bei der Legierung des Zinns, welche 0·05% *Al* enthielt, bei 0° C bereits nach 4 Tagen die Zinnpest auf, während das reine Zinn, welches dieselbe mechanische (thermische) Vorgeschichte hatte, selbst nach 27 Tagen noch keine Spur derselben zeigte.

8. Die hier beschriebenen Geschwindigkeitsmessungen lassen sich zu scharf quantitativen verfeinern, indem man die Umwandlung der betreffenden Legierungen dilatometrisch verfolgt in der Art und Weise, wie früher[1]) von uns eingehend beschrieben wurde. Wie beabsichtigen darauf in Bälde zurückzukommen, wobei wir auch den Einfluß geringer, gleichzeitiger Zusätze von mehreren Metallen zu besprechen gedenken.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 1.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Juli 1936.

Die Kinetik der Sulfoniumverbindungen. I.

Von

Nils Hellström.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 36.)

Die folgende Arbeit umfaßt eine orientierende Untersuchung über die Kinetik der Sulfoniumsalzbildung zwischen einerseits folgenden Sulfidsäuren: Methyl-, Äthyl-, prim.- und sek.-Propyl- und prim.-*n*-, prim.-*i*-, sek.-*n*- und tert.*)-Butyl-Thioglykolsäure, Methylthiohydracrylsäure, Sulfid-diessigsäure, Sulfid-diessigsäure-monamid, Sulfid-essigsäure-α-propionsäure, Sulfid-essigsäure-β-propionsäure, Sulfid-α,α'-di-propionsäure, Sulfid-α,β-di-propionsäure, Sulfid-β,β'-di-propionsäure, Phenyl-, Benzyl-, α-Phenäthyl*)-,β-Phenäthyl-, Benzhydryl*)- und (2-Phenyl-)-*i*-Propyl*)-Thioglykolsäure und andererseits folgenden Jodverbindungen: Jodessigsäure, Jodacetamid, α- und β-Jodpropionsäure. Die Umsetzungen wurden in Wasserlösung (25°) durch elektrometrische Bestimmung der gebildeten Jodionen verfolgt, und Versuche mit Methyl-, Äthylthioglykolsäure bzw. Thiodiglykolsäure und Jodessigsäure zeigten, daß die Reaktion in neutraler Lösung wie erwartet bimolekular verläuft und daß dabei ein Salzeffekt vorliegt. Von Hydroxylionen ist die Umsetzungsgeschwindigkeit wenig oder gar nicht beeinflußt; in saurer Lösung verläuft sie aber langsamer, je kleiner der Neutralisationsgrad ist. Bei einigen, oben mit *) bezeichneten Sulfidsäuren traten dank dem Zerfall des gebildeten Sulfoniumsalzes in Alkohol und Sulfidverbindung Komplikationen auf, aber auch in diesen Fällen konnte der Geschwindigkeitskoeffizient ermittelt werden. Konstitutive Einflüsse haben in prägnanter Weise große Bedeutung auf die Reaktionsgeschwindigkeit, worüber Näheres im Abschnitt VI zu finden ist.

I. Einleitung.

Während die Addition von Alkylhaloiden an tertiäre Amine eingehend kinetisch studiert worden ist[1]), hat man weniger Interesse für dieselbe Reaktion bei den Alkylsulfiden gezeigt[2]), und mit Sulfidcarbonsäuren scheinen bis jetzt keine solchen Versuche angestellt worden zu sein. Eine willkommene Gelegenheit, die kinetischen Ver-

[1]) Siehe z. B.: Moelwyn-Hughes, E. A., The Kinetics of Reactions in Solution 1933. S. 106. [2]) Carrara, G., Gazz. chim. Ital. **24** (1894) I 170, 180; II 68, 504. v. Halban, H., Z. physik. Chem. **67** (1909) 129. Taylor, H. A. und MacCullagh-Lewis, W. C., J. chem. Soc. London **121** (1922) 665. Essex, H. und Gelormini, O., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 882. Corran, R. F., Trans. Faraday Soc. **23** (1927) 605.

hältnisse bei der Bildung von Sulfoniumverbindungen aus den genannten Säuren und Halogenfettsäuren ausführlicher kennenzulernen, bot sich mir dar, als ich untersuchen wollte, ob eine nachfolgende Thetinbildung störend auf die Umsetzung der Thioglykolsäure mit Monohalogenessigsäuren einwirken könnte. Schon die ersten, mit einer provisorischen und etwas ungenauen Methodik ausgeführten Messungen ergaben nämlich[1]), daß in gewissen Fällen Thetine auch in verdünnten Wasserlösungen mit meßbarer Geschwindigkeit entstehen können, und daß die Reaktion dabei gemäß:

$$R \cdot S \cdot CH_2CO\bar{O} + Hal\,CH_2CO\bar{O} = R \cdot \overset{CH_2CO\bar{O}}{S} \cdot CH_2CO\underset{O}{\llcorner\!\lrcorner} + Hal^- \qquad \text{(I)}$$

einen rein bimolekularen zeitlichen Verlauf zeigt. Nach Ausarbeitung einer besseren, bei Jodverbindungen verwendbaren Meßmethodik wurden diese Ergebnisse bestätigt und etwas erweitert[2]), und auf Grund der dabei erhaltenen Resultate wurde eine umfassendere Untersuchung über die Kinetik der Thetinbildung geplant. Der erste Teil dieser Untersuchung, welcher im folgenden mitgeteilt wird, umfaßt eine orientierende Untersuchung der konstitutiven Einflüsse, wonach an Hand geeigneter Reaktionskomponenten auch Einflüsse anderer Art, wie thermische und solche von interionischen Kräften, studiert werden sollen.

Die Gleichung (I) oben ist zwar einseitig geschrieben, aber in der Literatur kann man Angaben finden, die auf eine gewisse Umkehrbarkeit der Reaktion hindeuten[3]), und unter geeigneten Umständen ist der Zerfall der Sulfoniumsalze auch kinetisch studiert worden[4]). Eine Umkehrung der Sulfoniumsalzbildung oder allgemein eine Dissoziation gemäß:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\! S \cdot Hal = \begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\! S + Hal\,R_3 \qquad \text{(II)}$$

[1]) Hellström, N., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 242. [2]) Hellström, N., Diss. Lund 1935. [3]) Z. B.: Cahours, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **8** (1875) 825. Collie, J. N. und Letts, E. A., Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chem. **1878**, 685. Bell, E. V. Macdonald-Bennett und Hock, A. L., J. chem. Soc. London **1927**, 1803. Nenitzescu, C. D. und Scărlătescu, N., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1142. [4]) v. Halban, H., Z. physik. Chem. **67** (1909) 129. Taylor, H. A. und MacCullagh-Lewis, W. C., J. chem. Soc. London **121** (1922) 665. Essex, H. und Gelormini, O., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 882. Corran, R. F., Trans. Faraday Soc. **23** (1927) 605.

und ihre Konsequenzen sind also bei der folgenden kinetischen Untersuchung zu beachten. Dasselbe ist der Fall mit tiefgreifenderen Zersetzungen der Sulfoniumverbindungen wie in Sulfid und Alkohol bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoff[1]), wovon im folgenden einige Beispiele zu finden sind. Soweit solche Komplikationen auftreten, sollen auch sie nach Möglichkeit in den Kreis dieser Arbeit gezogen werden.

II. Präparate und Meßmethodik.

A. Präparate.

Die für diese Untersuchung verwendeten Präparate wurden in folgender Weise dargestellt:

Methylthioglykolsäure, aus reaktionsäquivalenten Mengen von sekundärem Natriumthioglykolat und methylschwefelsaurem Kalium durch $^3/_4$stündiges Erhitzen ihrer konzentrierten Wasserlösung, nach Ansäuern derselben und nachfolgender Ätherextraktion, schließlich durch Destillation des Extraktes in Vakuum erhalten: Sdp. 122° bis 123° bei 20 mm. Äquiv.-Gew. ber. 106·1, gef. 106·3.

Äthylthioglykolsäure gemäß E. LARSSON[2]) erhalten: Sdp. 118° bis 119° bei 10 mm. Äquiv.-Gew. ber. 120·1, gef. 120·0.

prim.-Propylthioglykolsäure analog wie die vorige Säure dargestellt: Sdp. 136·5° bis 137° bei 18 mm. Äquiv.-Gew. ber. 134·1, gef. 134·2.

sek.-Propylthioglykolsäure in derselben Weise erhalten: Sdp. 124° bis 125° bei 9 mm. Äquiv.-Gew. ber. 134·1, gef. 134·3.

prim.-*n*-Butylthioglykolsäure in derselben Weise erhalten: Sdp. 144° bis 145° bei 14 mm. Äquiv.-Gew. ber. 148·2, gef. 148·4.

prim.-*i*-Butylthioglykolsäure in derselben Weise erhalten: Sdp. 135° bis 136° bei 13 mm. Äquiv.-Gew. ber. 148·2, gef. 147·8. Prozent *C* ber. 48·60, gef. 48·50. Prozent *H* ber. 8·16, gef. 8·20.

sek.-*n*-Butylthioglykolsäure in derselben Weise erhalten: Sdp. 136·5° bis 137° bei 13 mm. Äquiv.-Gew. ber. 148·2, gef. 148·2. Prozent *C* ber. 48·60, gef. 48·51. Prozent *H* ber. 8·16, gef. 8·22.

tert.-Butylthioglykolsäure gemäß N. HELLSTRÖM und T. LAURITZSON[3]) dargestellt.

Methylthiohydracrylsäure wie die Methylthioglykolsäure dargestellt: Sdp. 130° bis 131° bei 15 mm. Äquiv.-Gew. ber. 120·1, gef. 119·9. Prozent *C* ber. 39·97, gef. 40·05. Prozent *H* ber. 6·71, gef. 6·83.

Sulfid-diessigsäure und Sulfid-diessigsäure-monamid wurden wie früher dargestellt[4]).

---

[1]) INGOLD, C. K. und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1933**, 533, 991, 1571 und **1935**, 236. Vgl. v. BRAUN, J. und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **472** (1929) 121. [2]) LARSSON, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1347. [3]) HELLSTRÖM, N. und LAURITZSON, T., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2003. [4]) HELLSTRÖM, N., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 242; **163** (1932) 33.

In entsprechender Weise wie die letztgenannten Verbindungen wurden die folgenden Säuren (aus inaktivem Material) hergestellt[1]):

Sulfid-essigsäure-α-propionsäure: Smp. 78° bis 79°. Äquiv.-Gew. ber. 82·1, gef. 82·1. Prozent S ber. 19·54, gef. 19·60.

Sulfid-essigsäure-β-propionsäure; Smp. 92·5° bis 94°. Äquiv.-Gew. ber. 82·1, gef. 82·5.

Sulfid-α, α'-di-propionsäure: Smp. 92° bis 94° [1]). Äquiv.-Gew. ber. 89·1, gef. 89·4.

Sulfid-α, β-di-propionsäure: Smp. 72° bis 74°. Äquiv.-Gew. ber. 89·1, gef. 89·1.

Sulfid-β, β'-di-propionsäure: Smp. 130·5° bis 132°. Äquiv.-Gew. ber. 89·1, gef. 88·8.

Phenylthioglykolsäure gemäß L. Ramberg[2]) erhalten: Smp. 63° bis 64·5°. Äquiv.-Gew. 168·1, gef. 168·4.

Benzylthioglykolsäure durch Umsatz von Natriumbenzylmerkaptid mit monochloressigsaurem Natron dargestellt[3]): Smp. 63° bis 64°. Äquiv.Gew. ber. 182·1, gef. 182·5.

Die folgenden Säuren wurden nach B. Holmberg[4]) dargestellt:

α-Phenäthylthioglykolsäure: Smp. 63° bis 64°. Äquiv.-Gew. ber. 196·2, gef. 196·8.

β-Phenäthylthioglykolsäure: Smp. 57° bis 58°. Äquiv.-Gew. ber. 196·2, gef. 195·6.

Benzhydrylthioglykolsäure: Smp. 129° bis 130°. Äquiv.Gew. ber. 258·2, gef. 258·1.

(2-Phenyl-)-i-Propylthioglykolsäure: Smp. 72° bis 74°. Äquiv.-Gew. ber. 210·2, gef. 210·4.

Jodessigsäure und Jodacetamid wurden wie früher beschrieben hergestellt[5]).

α-Jodpropionsäure gemäß E. Abderhalden und M. Guggenheim[6]) hergestellt: Sdp. 93° bis 96° bei 0·2 mm. Smp. 45° bis 47°. Äquiv.Gew. ber. 200·0, gef. 200·1. Prozent J ber. 63·46, gef. 63·50.

β-Jodpropionsäure von Kahlbaum bezogen und aus Wasser umkristallisiert: Smp. 84° bis 85°. Äquiv.-Gew. ber. 200·0, gef. 200·3. Prozent J ber. 63·46, gef. 63·40.

Im übrigen waren die verwendeten Präparate reinste Chemikalien von Kahlbaum oder andere ebenfalls auf ihre Einheitlichkeit geprüfte. Die Laugen, das Wasser und Meßgeräte usw. waren wie früher berichtet dargestellt, bzw. vorbehandelt[5]).

---

[1]) Lovén, J. M., J. prakt. Chem., N. F., **29** (1884) 373. Ber. dtsch. chem. Ges. **29** (1896) 1132, 1136, 1139. Lovén, J. M., Diss. Lund 1882. [2]) Ramberg, L., Z. physik. Chem. **34** (1900) 562. [3]) Larsson, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1347. Gabriel, S., Ber. dtsch. chem. Ges. **12** (1879) 1639. [4]) Holmberg, B., J. prakt. Chem., N. F. **141** (1934) 93. [5]) Hellström, N., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 242; **163** (1932) 33. [6]) Abderhalden, E. und Guggenheim, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 2855.

B. Meßmethodik.

Bei Vorversuchen zeigte es sich, daß zwar Jodacetat und Dimethyl-α, α'-thetin-dicarbonsaures Salz die volumetrische Bestimmung von Jodionen nach MOHR nicht stören, wohl aber Thiodiglykolat. Daher wurden elektrometrische Titrierungen nach E. MÜLLER[1]) mit Silbernitrat in Gegenwart von Thiodiglykolat versucht. Beim Aufnehmen der Titrierkurven wurden in der Nähe des Umschlagpunktes die in Fig. 1 wiedergegebenen Resultate erhalten. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das Endvolum rund 180 cm³ betrug, und mit solchen Mengen, daß der Verbrauch an Silbernitrat 11·07 cm³ 0·05 norm. Lösung sein sollte, d. h. diesem Volumen entspricht der Punkt „0 cm³" in der Figur. Die Zusammensetzungen der Titrierlösungen gehen aus der Tabelle 1 hervor. Dort ist unter A das Verhältnis $[S(CH_2COONa)_2]$: $[NaJ]$ angegeben. Es wurden Versuche in neutralen Lösungen angestellt und in solchen, die mit 10 cm³ 2 norm. Schwefelsäure versetzt waren.

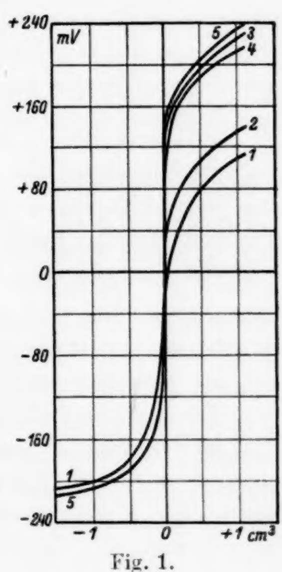


Fig. 1.

Tabelle 1.

Neutrale Lösungen:		Mit Schwefelsäure versetzte Lösungen:	
Kurve 1:	$A = 8$	Kurve 4:	$A = 8$
Kurve 2:	$A = 4$	Kurve 5:	$A = 4$
Kurve 3:	$A = 2$		

Wie aus der Figur hervorgeht, können mit Schwefelsäure versetzte Lösungen unter Verwendung des üblichen Potentials, +40 mV, unter starker Änderung des Potentials im Umschlagintervall titriert werden. Dies wurde auch durch direkte Titrierung[2]) bestätigt. In dieser Weise wurde auch die Einwirkung von Methyl- und Äthylthioglykolsäure auf die Titrierung näher untersucht, und sie gab ähnliche Resultate wie die oben in der Fig. 1 veranschaulichten.

Die Umsetzung bei den kinetischen Versuchen wurde daher so verfolgt, daß eine herausgenommene Probe in kohlensäurefreies Wasser einpipettiert, mit Säure oder Alkali neutralisiert, dann mit Schwefelsäure versetzt und unter Gegenschaltung des Umschlagpotentials von +40 mV mit Silbernitrat titriert wurde. Der Umschlag war unter diesen Umständen auch bei den übrigen hier nicht genannten Sulfidsäuren genügend scharf.

III. Kinetische Versuche mit Jodessigsäure und verschiedenen Sulfidsäuren.

Mit der Methylthioglykolsäure wurden in Gegenwart von überschüssigem Alkali die Messungen der Tabelle 2 angestellt. Heraus-

[1]) MÜLLER, E., Elektrometrische Maßanalyse. 4. Aufl. 1926. [2]) HELLSTRÖM, N., Diss. Lund 1935.

genommene Proben wurden hier mit Überchlorsäure gegen Neutralrot neutralisiert, also noch vorhandenes Alkali (y Mol/Liter), bestimmt, und dann wurden die Jodionen (x Mol/Liter), mit Silbernitrat elektrometrisch titriert. Die Zeit wird in Minuten (t) angegegeben. Die Temperatur war hier wie überall 25·0±0·03° C.

Tabelle 2.

$a = [CH_3SCH_2COONa] = b = [JCH_2COONa] = [NaOH] = 0{\cdot}0500$

t	y	x	C
90	0·0500	0·0076	0·0398
170	0·0493	0·0126	0·0397
300	0·0491	0·0184	0·0388
480	0·0486	0·0244	0·0397
720	0·0482	0·0295	0·0400
1320	0·0480	0·0365	0·0409

Wie ersichtlich, verläuft die Sulfoniumsalzbildung so schnell, daß die Verseifung des Jodacetats[1]) vernachlässigt werden kann, und wie erwartet zeigen die Werte der bimolekular berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten (C) gute Übereinstimmung untereinander, und ein Vergleich mit dem S. 343 angeführten Versuch in neutraler Lösung, wo die $[\overset{+}{Na}]$ auch 0·15 ist, zeigt, daß die Reaktion nicht wesentlich von Hydroxylionen beeinflußt wird.

In Tabelle 3 sind Versuche in neutraler Lösung ($n = 1$), in zu vier Fünftel ($n = 4/5$), in zur Hälfte ($n = 1/2$) neutralisierter Lösung und in der reinen Lösung ($n = 0$) der Komponenten angeführt. Abgesehen von dem Neutralisationsgrad war in den drei ersten Versuchen die Konzentration der reagierenden Stoffe je 0·1000, und in dem letzten je 0·0500 Mol/Liter.

Tabelle 3.

t	x	C	t	x	C
	$n = 1$			$n = 1/2$	
45	0·0148	0·0387	100	0·0116	0·0131
100	0·0279	0·0387	180	0·0198	0·0137
240	0·0479	0·0382	420	0·0307	0·0106
540	0·0673	0·0380	735	0·0393	0·0088
1020	0·0795	0·0380	1280	0·0471	0·0070
	$n = 4/5$		1990	0·0547	0·0060
80	0·0170	0·0257	4200	0·0656	0·0045
180	0·0312	0·0252			
415	0·0484	0·0226		$n = 0$	
745	0·0601	0·0202	1320	0·0145	0·0062
1310	0·0694	0·0172	4220	0·0211	0·0035

[1]) Vgl. S. 345, wo über einen Fall berichtet wird, bei welchem diese Zersetzung so stark hervortritt, daß sie bei der mathematischen Behandlung der Messungen berücksichtigt werden muß.

Durch Kontrolle des Alkaliverbrauches der Reaktionsmischungen wurde festgestellt, daß die in der Einleitung erwähnten tiefgreifenden Zersetzungen der gebildeten Sulfoniumverbindungen (vgl. auch S. 344, 345, 348 und 350), die sich durch eine Vergrößerung desselben äußern würden, nicht außerhalb der Versuchsfehler liegen. Nur in neutraler Lösung ist die Übereinstimmung unter den Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten gut. Daß dieser Koeffizient mit steigender Acidität der Initiallösungen abnimmt, steht natürlich damit im Zusammenhang, daß die Säuremolekeln langsamer als die Ionen reagieren. Daß die Werte innerhalb der Serien mit sauer reagierenden Lösungen abnehmen, kann also auf den während der Umsetzung eintretenden Veränderungen in den Dissoziationsverhältnissen beruhen, aber möglicherweise auch als ein Anzeichen der Umkehrbarkeit der Reaktion gedeutet werden.

In neutraler Lösung wurden außerdem die in der Tabelle 4 zusammengestellten Versuche angestellt. Um Platz zu ersparen, wird hier wie im folgenden, wo keine Komplikationen vorliegen, auf die vollständige Wiedergabe der Messungen verzichtet. Es werden unter *a* die Konzentration der Sulfidverbindung, hier methylthioglykolsaures Natron, unter *b* die Konzentration der Jodverbindung, hier jodessigsaures Natron, unter *C* der Mittelwert der bimolekular berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten, unter *MF* der mittlere Fehler von *C*, unter *A* die Anzahl der Bestimmungen, unter Prozenten die kleinsten und die größten Umsetzungen, bei welchen Bestimmungen gemacht wurden, und unter $[\overset{+}{Na}]$ schließlich die Natriumionenkonzentration angegeben.

Tabelle 4.

a	*b*	*C*	*MF*	*A*	%	$[\overset{+}{Na}]$
0·200	0·200	0·0437	0·0001	7	21—84	0·40
0·100	0·100	0·0383	0·0002	5	15—80	0·20
0·050	0·100	0·0364	0·0002	4	18—81	0·15
0·050	0·050	0·0348	0·0001	6	15—73	0·10
0·040	0·020	0·0315	0·0003	5	16—79	0·06

Wie ersichtlich, folgt die Reaktion dem bimolekularen Schema, und daß die Geschwindigkeitskoeffizienten mit abnehmender Natriumionenkonzentration auch abnehmen, kann in üblicher Weise dem Kation- oder dem primären Salzeffekt [1]) zugeschrieben werden. Die Verhältnisse werden S. 351 näher besprochen.

[1]) Vgl. z. B. Anm. 1, S. 338.

In derselben Weise wurden in neutraler Lösung mit Äthylthioglykolsäure die in der Tabelle 5 zusammengestellten Versuche angestellt.

Tabelle 5.

a	b	C	MF	A	%	$[\overset{+}{Na}]$
0·100	0·100	0·0252	0·0002	8	17—81	0·20
0·100	0·050	0·0239	0·0001	4	15—78	0·15
0·050	0·100	0·0235	0·0003	5	16—78	0·15
0·075	0·075	0·0235	0·0002	4	20—58	0·15
0·050	0·050	0·0219	0·0003	3	19—78	0·10
0·025	0·025	0·0190	0·0002	5	19—76	0·05

Wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, folgt die Umsetzung auch hier dem bimolekularen Schema.

Mit einigen anderen Sulfid-monocarbonsäuren rein aliphatischer Natur wurden die in der Tabelle 6 zusammengestellten Resultate erhalten. Bei diesen Versuchen lagen die Säuren als Natriumsalze vor, und die Konzentrationen der reagierenden Komponenten waren je 0·1000 Mol/Liter. Die $[\overset{+}{Na}]$ war also 0·20.

Tabelle 6.

Sulfidsaures Salz	C	MF	A	%
prim.-$C_3H_7SCH_2COONa$	0·0266	0·0004	6	18—84
sek.-$C_3H_7SCH_2COONa$	0·0116	0·0001	7	13—82
prim.-n-$C_4H_9SCH_2COONa$	0·0300	0·0002	6	23—79
prim.-i-$C_4H_9SCH_2COONa$	0·0262	0·0001	6	14—79
sek.-n-$C_4H_9SCH_2COONa$	0·0100	0·0001	7	14—75
$CH_3SCH_2CH_2COONa$	0·0847	0·0001	7	23—81
$NH_2COCH_2SCH_2COONa$	0·00064	0·000005	5	9—58

Der Alkaliverbrauch der Reaktionsmischungen war hier zu vernachlässigen, und die erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten sind also der Sulfoniumsalzbildung zuzuschreiben. Im übrigen wird auf die Diskussion (S. 351) verwiesen.

Bei tert.-butylthioglykolsaurem Natron wurde die Reaktionslösung während der Sulfoniumsalzbildung sauer, und mit der Zeit stieg die für Neutralisation nötige Alkalimenge, y Mol/Liter. Bei einigen Versuchen wurden die in der Tabelle 7 zusammengestellten Resultate erhalten.

Tabelle 7.

$a = b = 0{\cdot}1000$

t	y	x	C
120	0·0014	0·0061	0·0054
250	0·0064	0·0120	0·0054
390	0·0116	0·0169	0·0052
720	0·0219	0·0273	0·0052
1440	0·0352	0·0440	0·0055
2760	0·0482	0·0613	0·0058
5640	0·0594	0·0764	0·0057

$2a = b = 0{\cdot}1333$				$a = 2b = 0{\cdot}1333$			
t	y	x	C	t	y	x	C
120	0·0017	0·0057	0·0056	120	0·0019	0·0053	0·0052
240	0·0054	0·0100	0·0052	240	0·0055	0·0098	0·0051
480	0·0125	0·0183	0·0054	480	0·0132	0·0175	0·0051
935	0·0232	0·0307	0·0056	935	0·0233	0·0287	0·0051
1440	0·0309	0·0406	0·0060	1440	0·0309	0·0379	0·0053

Wie ersichtlich, ist die Säureproduktion der Reaktionsmischung ziemlich bedeutend, und wie präparativ (siehe S. 350) gezeigt wird, ist dies der Reaktion:

$$(CH_3)_3C-S\begin{matrix}\diagup CH_2CO\bar{O}\\ -CH_2CO\\ \diagdown O\end{matrix} + H_2O = (CH_3)_3C\cdot OH + S\begin{matrix}\diagup CH_2CO\bar{O}\\ \\ \diagdown CH_2COOH\end{matrix} \qquad \text{(III)}$$

zuzuschreiben. Trotz dieser Komplikation ist die Übereinstimmung der Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten gut, und es dürfte berechtigt sein, den Wert 0·005 als für die Thetinbildung gültig anzusehen.

Mit der **Thiodiglykolsäure** als ersteren Repräsentanten für die aliphatischen Sulfid-di-carbonsäuren wurde zuerst ein Versuch in alkalischer Lösung angestellt. Da die Sulfoniumsalzbildung hier so langsam verlief, daß die Zersetzung des Jodacetats bei der numerischen Behandlung der Versuchsergebnisse berücksichtigt werden mußte, wurde dieses in folgender Weise durchgeführt: Für die Thetinbildung gilt:

$$\underset{b-y-x}{NaOCOCH_2J} + \underset{a-x}{S(CH_2COONa)_2} = \underset{x}{\begin{matrix}CH_2\\ CO\quad S\\ O\end{matrix}:(CH_2COONa)_2} + \underset{x+y}{NaJ} \qquad \text{(IV)}$$

und für die Zersetzung des Jodacetats:

$$\underset{b-x-y}{NaOCOCH_2J} + \underset{c-y}{NaOH} = \underset{y}{NaOCOCH_2OH} + \underset{x+y}{NaJ} \qquad \text{(V)}$$

Man erhält dann:

$$\frac{dx}{dt} = C_{\mathrm{I}}(a-x)\cdot(b-x-y) \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = C_{\mathrm{II}}(c-y)\cdot(b-x-y).$$

Gemäß der Bestimmung des noch vorhandenen Alkalis durch Titrierung mit Säure ist $y_H = y$, und durch die nachfolgende Bestimmung mit Silbernitrat erhält man $x_{Ag} = x + y$. Somit kann geschrieben werden:

$$C_{\mathrm{I}}\cdot\int_0^t (b - x_{Ag})\,dt = \ln\frac{a}{a - x_{Ag} + y_H} \quad \text{und} \quad C_{\mathrm{II}}\cdot\int_0^t (b - x_{Ag})\,dt = \ln\frac{c}{c - y_H}.$$

In diesen Formeln wurde das Integral graphisch ausgewertet, und die erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten sind neben den anderen Resultaten in der Tabelle 8 zusammengestellt. Als Vergleich ist in dieser Tabelle auch ein Versuch in neutraler Lösung angeführt.

Tabelle 8.

$a = 0{\cdot}0686.\ b = c = 0{\cdot}0750$

t	y_H	x_{Ag}	C_{I}	C_{II}
540	0·0054	0·0151	0·0042	0·0021
1440	0·0109	0·0328	0·0047	0·0019
2970	0·0161	0·0460	0·0042	0·0018
5910	0·0209	0·0610	0·0045	0·0017
10000	0·0252	0·0682	0·0041	0·0017
		Im Mittel:	0·0043	0·0018

$a = b = 0{\cdot}0750.\ c = 0$

t	x_{Ag}	C_{I}[1]	C_{I}[2]
540	0·0111	0·0043	0·0043
1440	0·0235	0·0042	0·0042
4380	0·0431	0·0041	0·0041
	Im Mittel:	0·0042	0·0042

Wie ersichtlich, ist der Geschwindigkeitskoeffizient in alkalischer wie in neutraler Lösung für die Sulfoniumsalzbildung fast derselbe, und für die Zersetzung des Jodacetats wurde der Wert 0·0018 gefunden, während Versuche mit Jodacetat und Natron, bei welchen die Konzentrationen 0·05 Mol/Liter waren, in guter Übereinstimmung den Wert 0·0014 gaben[3]).

Es wurden dann die in der Tabelle 9 zusammengestellten Versuche in teilweise neutralisierten und eigenen Lösungen der Komponenten angestellt. Die Konzentrationen waren wie oben je 0·0750 Mol/Liter.

[1]) In gewöhnlicher Weise berechnet. [2]) Der Kontrolle wegen durch graphische Integration bestimmt. [3]) Holmberg, B., Ing. Vet. Akad. Medd. 5 (1919) Nr. 11, und Hellström, N., Diss. Lund 1935.

Tabelle 9.

	$n = 4/5$			$n = 1/2$			$n = 0$
t	x	C	t	x	C	t	x
600	0·0076	0·0025	1000	0·0052	0·0010	4320	0·0022
1000	0·0117	0·0025	2040	0·0087	0·0009	9000	0·0038
2040	0·0197	0·0023	4920	0·0160	0·0007		
4920	0·0323	0·0020	8480	0·0216	0·0006		
8480	0·0399	0·0018					

Der Bedarf an Lauge für die Neutralisation der Reaktionsmischungen blieb während der Reaktion unverändert, und es liegen also hier dieselben Verhältnisse wie bei der Methylthioglykolsäure vor.

In neutralen Lösungen wurden dann folgende Versuche, die in der Tabelle 10 zusammengestellt sind, angestellt.

Tabelle 10.

a	b	C	MF	A	%	$[\overset{+}{Me}]$[1])
0·100	0·050	0·00441	0·00002	4	16—76	$[\overset{+}{Na}] = 0·25$
0·050	0·100	0·00443	0·00002	5	16—87	0·25[2])
0·050	0·050	0·00376	0·00001	4	17—77	0·15
0·040	0·020	0·00335	0·00004	5	16—81	0·10
0·020	0·040	0·00320	0·00001	4	15—72	0·08
0·070	0·060	0·0065	0·0001	3	16—46	$[\overset{+}{ba}] = 0·20$
0·060	0·030	0·0058	0·0000	2	23—41	0·15
0·020	0·040	0·0049		1	23	0·08

Auch hier verläuft die Reaktion nach dem bimolekularen Schema. Der Kationeffekt ist, wie bei einer Reaktion zwischen einem doppelt und einem einfach negativ geladenen Ion zu erwarten ist, bedeutend.

Versuche mit einigen anderen zweibasischen Sulfidsäuren sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Bei diesen Versuchen waren die Konzentrationen der reagierenden Komponenten je 0·1000 Mol/Liter, und die $[\overset{+}{Na}]$ gleich 0·30.

Tabelle 11.

Sulfidsaures Salz	C	MF	A	%
$NaOCOCH(CH_3) \cdot SCH_2COONa$	0·0022[3])	0·0001	5	6—68
$NaOCOCH_2CH_2 \cdot SCH_2COONa$	0·010[3])	0·001	8	17—79
$NaOCOCH(CH_3) \cdot SCH(CH_3)COONa$	0·00057	0·00001	5	21—56
$NaOCOCH(CH_3) \cdot SCH_2CH_2COONa$	0·0039	0·0001	5	13—80
$NaOCOCH_2CH_2 \cdot SCH_2CH_2COONa$	0·020[3])	0·001	7	29—78

[1]) Für $[\overset{+}{Na}] = 0·3$ wird der Wert $C = 0·0050$ extrapoliert (vgl. Fig. 3, S. 352). [2]) $[NaJ] = 0·050$. [3]) Die Koeffizienten zeigten eine kleine Tendenz, während der Reaktion abzunehmen.

Die nähere Besprechung findet weiter unten statt.

Von den aromatischen Sulfidsäuren, die untersucht wurden, verhielten sich Phenyl-, Benzyl- und β-Phenäthylthioglykolsäure normal, und es wurden die in Tabelle 12 zusammengestellten Resultate erhalten. Die Konzentrationen der reagierenden Komponenten waren auch hier je 0·1000 Mol/Liter und die $[\overset{+}{Na}]$ somit 0·20.

Tabelle 12.

Sulfidsaures Salz	C	MF	A	%
$C_6H_5SCH_2COONa$	0·0017	0·00003	5	10—62
$C_6H_5CH_2SCH_2COONa$	0·0080	0·0001	6	14—75
$C_6H_5CH_2CH_2SCH_2COONa$	0·0138	0·0001	6	15—82

Diese Resultate werden unten näher diskutiert.

Wie bei der tert.-Butylthioglykolsäure wurden die Reaktionslösungen bei den α-Phenäthyl-, Benzhydryl- und (2-Phenyl-)i-propylthioglykolsäuren deutlich sauer und außerdem inhomogen[1]). Die Resultate sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Die Konzentrationen waren je 0·1000 Mol/Liter und somit $[\overset{+}{Na}]$ = 0·20.

Tabelle 13.

$C_6H_5(CH_3)CHSCH_2COONa$				$(C_6H_5)_2CHSCH_2COONa$			
t	y	x	C	t	y	x	C
410	0·0036	0·0164	0·0048	1370	—	0·0232	0·0022
755	0·0078	0·0265	0·0048	3780*	—	0·0429	0·0020
1050	0·0138	0·0334	0·0048	7140	0·0052	0·0635	0·0024
1800*	0·0256	0·0469	0·0049	17100	0·0060	0·0810	0·0025
2940	0·0362	0·0598	0·0051				

$C_6H_5(CH_3)_2CSCH_2COONa$			
t	y	x	C
490	0·0070	0·0084	0·0019
1060	0·0142	0·0172	0·0020
1770*	0·0174	0·0275	0·0021
3420	0·0206	0·0435	0·0022

[1]) Bei den in der Tabelle 13 mit * bezeichneten Zeiten hatte sich aus der bald am Anfang der Umsetzung trüb gewordenen Lösung ein Öl oder eine feste Substanz ausgeschieden. Zur Analyse wurden Proben mit einer Pipette aus der Lösung herausgenommen; der Verbrauch an Alkali kann deshalb kleiner sein als der, der dem Zerfall des Sulfoniumsalzes entspricht, denn die hier untersuchten Säuren sind im Wasser schwerlöslich.

Trotz der Komplikationen die hier auftreten, erscheint es doch erlaubt, aus den Anfangswerten der Geschwindigkeitskoeffizienten die ungefähre Größe dieser Koeffizienten für die Sulfoniumsalzbildung abzuschätzen. Die Resultate werden unten näher diskutiert.

IV. Kinetische Versuche mit anderen Jodverbindungen.

Um zu erfahren, wie eine Veränderung der Haloidesterkomponente auf die Geschwindigkeit der Sulfoniumsalzbildung einwirkt, wurden Versuche mit Jodacetamid, α- und β-Jodpropionat angestellt. Mit Jodacetamid wurden die in der Tabelle 14 zusammengestellten Resultate erhalten. Die Konzentrationen der reagierenden Komponenten waren hier wie im folgenden je 0·1000 Mol/Liter.

Tabelle 14.

Sulfidsaures Salz	C	MF	A	%
CH_3SCH_2COONa	0·0182	0·0001	6	21—84
$CH_3SCH_2CH_2COONa$	0·0380	0·0002	7	20—71
$NH_2COCH_2SCH_2COONa$	0·00026	0·00001	5	4—34
$NaOCOCH_2SCH_2COONa$	0·0037	0·0001	6	13—68

Mit α-jodpropionsaurem Natron wurden die in der Tabelle 15 zusammengestellten Versuche ausgeführt:

Tabelle 15.

Sulfidsaures Salz	C	MF	A	%
CH_3SCH_2COONa	0·0012	0·0001	4	12—41
$CH_3SCH_2CH_2COONa$	0·0022	0·0001	6	5—54
$NaOCOCH_2SCH_2COONa$	0·00015	0·00005	4	12—43

Versuche mit β-jodpropionsaurem Natron und Methylthioglykolat bzw. methylthiohydracrylsaurem Natron ergaben die in der Tabelle 16 zusammengestellten Resultate. In der Tabelle ist auch ein Versuch mit nur β-jodpropionsaurem Natron angegeben (0).

Tabelle 16.

	CH_3SCH_2COONa		$CH_3SCH_2CH_2COONa$		(0)
t	x	C	x	C	x
1440	0·0240[1])	0·0020	0·0260	0·0024	0·0126
2880	0·0366	0·0020	0·0423	0·0025	0·0178
5760	0·0550	0·0021	0·0614	0·0028	0·0323

[1]) $t = 1560$.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Zersetzung des β-Jodpropionats so stark hervortritt, daß aus den bimolekular berechneten Koeffizienten C nur geschlossen werden darf, daß die Sulfoniumsalzbildung hier weit langsamer als bei dem Jodacetat (Tabellen 4 und 6) verläuft.

V. Präparative Versuche.

Um die oben S. 345, Formel (III), angeführte Erklärung der Säureproduktion bei den Versuchen mit tert.-Butylthioglykolsäure zu stützen, wurden Lösungen von je 0˙025 Mol des Natriumsalzes dieser Säure und von jodessigsaurem Natron vermischt. Gesamtvolum 50 cm³. Anfangs wurde etwas Gasentwicklung beobachtet und nach 3 Tagen bei 20° wurde mit 15˙4 cm³ 1 norm. $NaOH$ neutralisiert und dann 20 cm³ abdestilliert. Der Destillationsrest gab nach Ansäuern 0˙7 g Thetinsäure, aus gemäß Formel (III) S. 345 entstandener Thiodiglykolsäure und unverbrauchter Jodessigsäure gebildet, Schmelzpunkt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 148˙5° bis 149°[1]), Äquiv.-Gew. ber. 104˙1, gef. 103˙8; aus der Lösung wurden nach Neutralisation und Zusatz von Jodacetat nach 5 Tagen bei Ansäuern noch 2˙2 g Thetinsäure, Schmelzpunkt wie oben bei 146° bis 146˙5° und Äquiv.-Gew. 104˙3, gewonnen. Daß das Destillat tert.-Butylalkohol enthielt, wurde dadurch bewiesen, daß es mit Thioglykolsäure in 2 norm. Salzsäure erhitzt beim Erkalten ein Öl gab, welches durch Überführung in das Doppelsalz: tert.-$C_4H_9SCH_2COOHgCl, HgCl_2$ als tert.-Butylthioglykolsäure identifiziert wurde[2]). Ausbeute an Salz 5˙2 g und für dieses ber. 61˙28% Hg, gef. 60˙78. Das Salz ging bei 86° bis 88° unter etwas Aufschäumen in eine halbfeste Masse über, die bei weiterem Erhitzen fest wurde und bei 173° bis 174° sich unter Gasentwicklung zersetzte.

Bei der α-Phenäthylthioglykolsäure trat eine ähnliche Folgereaktion auf, denn eine Lösung von 0˙02 Mol des Natriumsalzes dieser Säure und 0˙02 Mol Jodacetat in rund 100 cm³ Wasser gab nach 11 Tagen ein saures, inhomogenes Gemisch, welches neutralisiert und mit Äther extrahiert wurde. Aus der Ätherlösung wurden 1˙5 g α-Phenäthylalkohol erhalten, Sdp. 100° bis 102° bei 20 mm, ber. 78˙64% C und 8˙25% H, gef. 78˙52% C und 8˙27% H. — Das Ansäuern der extrahierten Wasserlösung ergab 2˙2 g eines Säuregemisches, welches mit Äther behandelt als unlöslicher Rest 1˙3 g Thetin-

[1]) Über diese Säure siehe Hellström, N., Diss. Lund 1935, S. 78. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 339.

säure, Schmelzpunkt wie oben bei 149° bis 151°, Äquiv.-Gew. 104·1, und als in Äther lösliches Produkt 0·85 g etwas verunreinigte α-Phenäthylthioglykolsäure, Smp. 56° bis 59° und Äquiv.-Gew. ber. 196, gef. 193, lieferte.

Ein in derselben Weise ausgeführter Versuch mit (2-Phenyl-)*i*-propylthioglykolsäure ergab 1·05 g Dimethyl-phenylcarbinol, Sdp. 98° bis 99° bei 20 mm, ber. 79·35% *C* und 8·89% *H*, gef. 79·25% *C* und 8·99% *H*, und 1·0 g Thetinsäure, Äquiv.-Gew. 104·8, Schmelzpunkt wie oben 156° bis 158°. Außerdem wurden noch 1·1 g wiedergewonnene, etwas unreine (2-Phenyl-)*i*-propylthioglykolsäure, Smp. 66·5° bis 68°, Äquiv.-Gew. ber. 210, gef. 214, erhalten.

VI. Diskussion.

Die Sulfoniumsalzbildung verläuft nach dem Schema: *RHal*+*RSR* =*RRRSHal*. Diese Reaktion wurde (bei 25°) bei einigen Sulfidmono- und -dicarbonsäuren und einigen Jodcarbonsäuren sowie Jodacetamid in wässeriger Lösung kinetisch untersucht. Die Umsetzungsgeschwindigkeit war in sauren Lösungen klein, stieg aber mit zunehmendem Neutralisationsgrad. Wenn die erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten bei den Versuchen in sauren Lösungen auch nicht tadellos sind (siehe Tabelle 3 und 9), erlaubt die Fig. 2 doch einen Überblick über diese Verhältnisse (bei Methylthioglykolsäure und Thiodiglykolsäure).

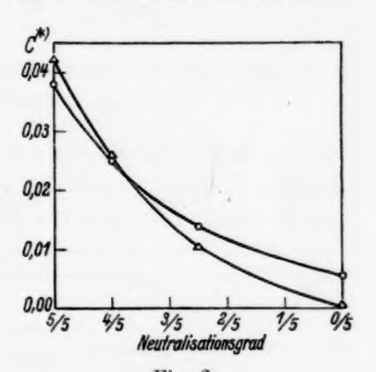


Fig. 2.
○ Versuche mit Methylthioglykolsäure.
△ Versuche m. Thiodiglykolsäure.

Wie die Figur zeigt, steigt der Geschwindigkeitskoeffizient, bis neutrale Salze vorliegen, und dann werden auch gute bimolekulare Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten (Tabelle 4, 5 und 10). Dabei tritt aber ein Salzeffekt auf; in Fig. 3 sind die bei Methyl- (○) und Äthylthioglykolsäure (□) und Thiodiglykolsäure (△) gefundenen Verhältnisse wiedergegeben. Wie zu erwarten, ist dieser Effekt, d. h. die Neigung der Geraden, größer bei Thiodiglykolat als dem Salz einer zweibasischen Säure, als bei den anderen Salzen.

*) Die *C*-Werte für Thiodiglykolsäure sind in der Figur mit 10 multipliziert worden.

In alkalischen Lösungen wurden bei Methylthioglykolsäure und Thiodiglykolsäure ungefähr dieselben Geschwindigkeitskoeffizienten wie in neutralen Lösungen gefunden, und die Sulfoniumsalz-

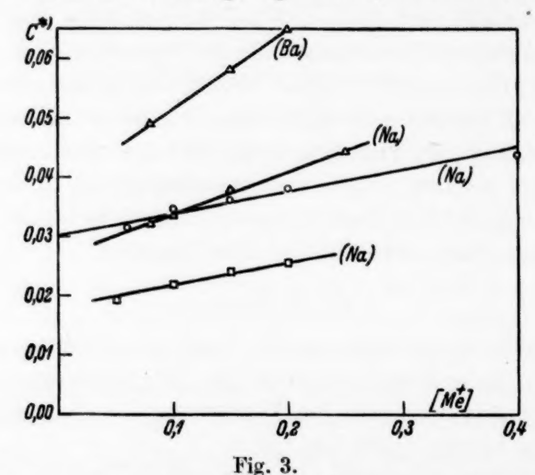


Fig. 3.

○ Versuche mit Methylthioglykolsäure. □ Versuche mit Äthylthioglykolsäure. △ Versuche mit Thiodiglykolsäure.

bildung kann deshalb nicht wesentlich von Hydroxylionen beeinflußt werden (Tabelle 2 und 8). — Zwecks konstitutiver Vergleiche wurden auch mit anderen Sulfidsäuren Versuche in 0·1 molaren, neutralen Lösungen ihrer Natriumsalze angestellt. War die Haloidverbindung Jodacetat zugegen, so wurden die in den Fig. 4, 5 und 6 veranschaulichten Resultate erhalten. Die erste Figur gibt den Einfluß des Alkyls bei einigen Alkylthioglykolsäuren auf die Geschwindigkeitskonstante wieder, und wie ersichtlich, sinkt der Wert dieser Konstante, wenn in der Methylgruppe der Methylthioglykolsäure die Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt werden (gestrichelte Linie). Andererseits hat derselbe Austausch in β- oder γ-Methylgruppen keinen größeren Einfluß (punktierte Linie).

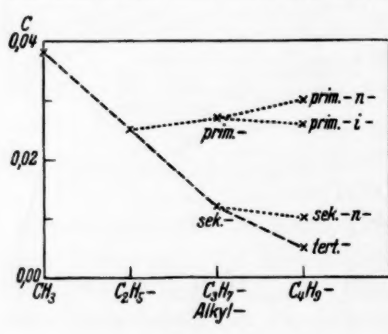


Fig. 4.

---

*) Vgl. Fig. 2.

In der Fig. 5 werden Versuche mit Sulfid-dicarbonsäuren veranschaulicht. Zuerst ist zu bemerken, daß, wenn in der Äthylthioglykolsäure statt Methyl ein Carboxyl eingeführt wird, der Geschwindigkeitskoeffizient von rund 0·025 auf 0·005 sinkt. Wird einer oder beide Essigsäurereste gegen α-Propionsäurereste vertauscht, so sinken die Koeffizienten (gestrichelte Linie). Andererseits steigen diese Koeffizienten, wenn diese Veränderung zu β-Propionsäurederivaten führt (punktierte Linie). Sieht man nach diesen Ergebnissen die Carboxylgruppe als reaktionshemmende Gruppe an, deren

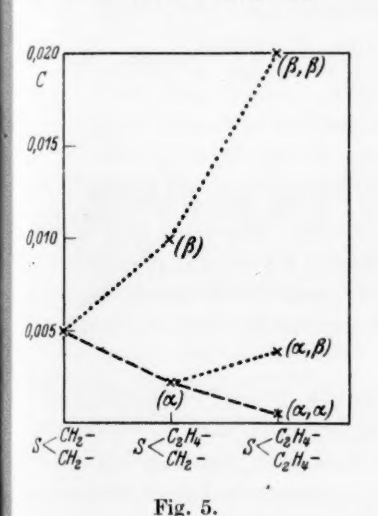


Fig. 5.

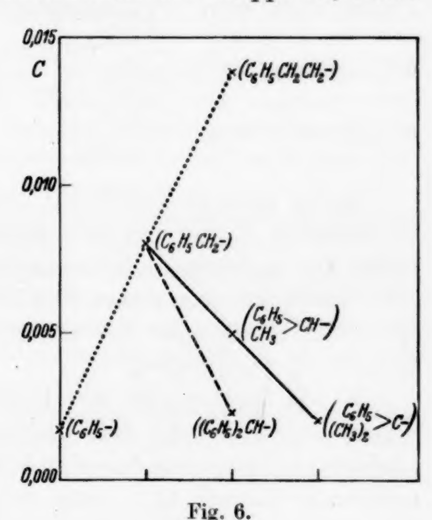


Fig. 6.

Wirkung durch gerade Verlängerung der Kohlenstoffkette entgegengearbeitet wird, so wird auch verständlich, daß Methylthiohydracrylsäure den Geschwindigkeitskoeffizient 0·08 gibt, während für Methylthioglykolsäure 0·04 gefunden wurde. In ganz derselben Weise wie die Carboxylgruppe wirkt die Phenylgruppe, indem für Phenylthioglykolsäure der Koeffizient 0·002 gefunden wurde. Werden zwischen dem Schwefelatom und der Phenylgruppe eine oder zwei Methylengruppen eingeschoben, so steigt der Koeffizient gleichfalls (punktierte Linie in der Fig. 6). Werden Phenyl- oder Methylgruppen in die α-Methylengruppe eingeführt, so sinkt der Wert des Koeffizienten, und zwar etwas mehr bei Einführung der Phenylgruppe[1]) (gestrichelte

[1]) Wegen der Schwerlöslichkeit des Natrium-trityl-thioglykolats wurden mit diesem Salze keine Versuche angestellt.

Linie), als bei Einführung von Methylgruppen (ausgezogene Linie). Die Phenylgruppe besitzt also eine größere reaktionshemmende Wirkung als die Methylgruppe, und die Carboxylgruppe ruft ungefähr denselben Effekt hervor, wie aus der folgenden Tabelle (in welcher *Th* den Rest $-SCH_2COOH$ bedeutet) hervorgeht:

Tabelle 17.

CH_3Th	0·038	C_6H_5Th	0·002		
CH_3CH_2Th	0·025	$C_6H_5CH_2Th$	0·008	$HOCOCH_2Th$	0·005
$CH_3CH_2CH_2Th$	0·027	$C_6H_5CH_2CH_2Th$	0·014	$HOCOCH_2CH_2Th$	0·010
$(CH_3)_2CHTh$	0·012	$\frac{C_6H_5}{CH_3}\!>\!CHTh$*	0·005	$\frac{HOCO}{CH_3}\!>\!CHTh$	0·002
		$(C_6H_5)_2CHTh$*	0·002		
$(CH_3)_3CTh$*	0·005	$\frac{C_6H_5}{(CH_3)_2}\!>\!CTh$*	0·002		

Es ist auch zu bemerken, daß der Zerfall des gebildeten Sulfoniumsalzes (S. 344 und 348) störend bei den Versuchen mit sekundären und tertiären Sulfidsäuren[1]) auftritt. Es scheint eine gewisse Parallelität zwischen diesen Verhältnissen und der Neigung der entsprechenden Alkohole mit Thioglykolsäure unter Sulfidbildung zu reagieren[2]), vorzuliegen.

Wurde andererseits als Haloidester α-Jodpropionsäure verwendet, so sank der Geschwindigkeitskoeffizient bedeutend (Tabelle 15); in geringerem Grade war dies auch der Fall bei Jodacetamid (Tabelle 14). Unter den Sulfidverbindungen zeigten sich aber in diesen Fällen dieselben relativen Geschwindigkeitsverhältnisse wie bei Jodacetat. Wurde in die Propionsäure das Jodatom in β-Stellung eingeführt, so sank der Koeffizient auch bedeutend (Tabelle 16). Es scheint bemerkenswert, daß der Austausch einer Carboxylgruppe gegen eine Amidogruppe eine sehr bedeutende Erniedrigung hervorruft, wenn er in Thiodiglykolsäure, aber nur eine geringere, wenn er in Jodessigsäure stattfindet (Tabelle 4, 6, 10 und 14).

[1]) Diese Fälle sind in der Tabelle 17 mit * bezeichnet. Es sei hier darauf verwiesen, daß B. Holmberg (J. prakt. Chem., N. F. **141** (1934) 93) aus β-, aber nicht aus α-Phenäthylthioglykolat und Monobromacetat das erwartete Thetin erhielt, was mit obenstehendem in bester Übereinstimmung ist. [2]) Holmberg, B., J. prakt. Chem., N. F. **141** (1934) 93; Hellström, N. und Lauritzson, T., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2003.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule. Juli 1936.

Über photochemische Reaktionen der Eisengluconate.

Von

Richard Neiger und **Paul Neuschul.**

(Aus dem Forschungslaboratorium Dr. Siegwart Hermann, Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 36.)

Ferrogluconat wird im Dunkeln unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes zu einem Ferrisalz oxydiert, das sich im Dunkeln nicht weiter verändert. Dementsprechend bleibt Ferrigluconat im Dunkeln an der Luft ebenfalls unverändert. Unter Kohlensäure, also in sauerstofffreier Atmosphäre war im Dunkeln keine Veränderung von Ferro- oder Ferrigluconat nachzuweisen.

Unter der Einwirkung des Tageslichtes wird sowohl der durch intermediäre Oxydation aus dem Ferroclugonat entstehende Ferrikörper zu einem Ferrosalz reduziert, das als unlöslicher kristallinischer Bodenkörper ausfällt, als auch anfänglich vorhandenes Ferrigluconat, wobei kein Bodenkörper in Erscheinung tritt. Die Reduktion des Ferrigluconats trat noch intensiver auf, wenn die Flaschen bei vollkommenem Sauerstoffabschluß unter Kohlensäure aufbewahrt und so dem Tageslicht ausgesetzt wurden.

Die Wirkung des Tageslichtes auf Ferrigluconat bzw. auf das Ferrisalz, das intermediär aus Ferrogluconat entsteht, ist als reine photochemische Reduktion zu werten. Vorversuche mit mannonsaurem Ferro lassen die analogen Reaktionswege wahrscheinlich erscheinen.

Im Anschlusse an Versuche die E. Starkenstein und der eine von uns[1]) über die Autoxydation der Ferrosalze angestellt hatten, untersuchten wir die Oxydationen bzw. Reduktionen, die auftreten, wenn Ferro- oder Ferrigluconat am Tageslicht oder im Dunkeln der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt wird. Die zitierten Untersuchungen befaßten sich mit Reaktionen pharmakologisch wichtiger Eisensalze. Sie bildeten einen kleinen Teil der großen Untersuchungsreihen, die Starkenstein[2]) mit seinen Mitarbeitern zur Lösung des Problems der Pharmakologie des Eisens angestellt hatte. Aus der erstgenannten Arbeit geht hervor, daß neutrale Lösungen von an-

[1]) Starkenstein, E. und Neiger, R., Naunyn-Schmiedebergs Arch. **172** (1933) 104. [2]) Vgl. z. B.: Starkenstein, E. und Weden, H., Naunyn-Schmiedebergs Arch. **134** (1928) 274, 300. Starkenstein, E., Hefter, Handbuch der exper. Pharmakol. III/2, S. 682ff.

organischen Eisensalzen verschiedener Säuren an der Luft um so leichter oxydierbar sind, je geringer die Dissoziation der das Anion des betreffenden Salzes bildenden Säure ist. Es wird weiter gezeigt, daß die Ferrosalze der komplexfähigen Oxycarbonsäuren (Citrat, Gluconat, Lactat) weit weniger haltbar sind. In letzteren Fällen konnte bei der Autoxydation eine wesentliche Einwirkung des Lichtes nachgewiesen werden, die sich als Oxydationsverzögerung zeigte. Auch in Versuchen von A. KUHN[1]) wird die Reduktion von Ferrisalzen zu Ferroverbindungen durch Einwirkung des Tageslichtes beschrieben. Das eigenartige Verhalten und insbesondere das Auftreten eines kristallinischen Bodenkörpers bei der Autoxydation des Ferrogluconates veranlaßte uns, besonders dieses Salz einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Methodik.

Wir gingen bei der Herstellung unserer Versuchslösungen von einem Calciumgluconat aus, das wir mit Hilfe von Essigbakterien aus reiner Glucose darstellten. Letztere läßt sich in geeigneter Nährlösung durch das von S. HERMANN[2]) reingezüchtete und in seiner Wirkung genau charakterisierte Bacterium gluconicum in fast 100 %iger Ausbeute zu *d*-Gluconsäure oxydieren. Durch Neutralisation der vergorenen Nährlösungen mit Calciumcarbonat und mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser kann man ein vollkommen reines Calciumsalz erhalten.

Die Darstellung des Ferrogluconats erfolgte nun in der Art, daß dieses Calciumgluconat mit einem geringen Unterschuß von Oxalsäure in der Hitze umgesetzt wurde, das Calciumoxalat abfiltriert und die vollkommen klare Lösung nach Entfernung des überschüssigen Calciumgluconats mit Ferrum reductum in der Hitze unter CO_2 neutralisiert wurde. Die über fein verteiltem Eisen filtrierte, klare, dunkelgrüne Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf einen Eisengehalt von etwa 1 % gebracht und zu je 35 cm^3 in 50 cm^3 fassende Medizinfläschchen eingefüllt.

Zur Herstellung des Ferrigluconats gewannen wir zuerst Bariumgluconat und durch doppelte Umsetzung mit einer genau berechneten Menge Ferrisulfat das gewünschte Produkt. Die Lösungen, die einen

[1]) KUHN, A., Pharmaz. Zentralh. **75** (1934) 131. [2]) HERMANN, S., Biochem. Z. **192** (1928) 176, 188; **205** (1929) 297. HERMANN, S. und NEUSCHUL, P., Biochem. Z. **233** (1931) 129. Zbl. f. Bakteriol. (II) **93** (1935) 25.

geringen Gehalt an Ferrosalz aufwiesen, wurden auf einen Eisengehalt von 0·58% eingestellt und in gleicher Art wie oben in Fläschchen abgefüllt.

Die Gefäße wurden teils unverschlossen an der Luft, teils unter CO_2 mit Korkstöpsel-Paraffinverschluß am Licht, in einem nach Süden gelegenen Fenster bzw. im Dunkeln aufbewahrt. In Abständen von je 1 Woche wurde der Gesamteisen- und der Ferrigehalt der Lösungen bestimmt. Zu diesen Analysen wurden je 5 cm³ der eventuell filtrierten Lösung mit 20 cm³ 2 norm. HCl versetzt und unter Stickstoff erwärmt. Zwecks Bestimmung des Gesamteisens in der Lösung wurde das Eisen und der Säurerest mit Kaliumpermanganat oxydiert und das gebildete Fe^{3+} jodometrisch bestimmt. Der Ferrigehalt wurde in einer besonderen Probe durch direkte Titration der salzsauren Lösung ermittelt.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen gehen aus beifolgenden Tabellen und Kurven hervor.

1. Ferrogluconat an der Luft.

a) Im Dunkeln (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1): Der Gesamteisengehalt der Lösung bleibt durch 11 Wochen hindurch konstant, während der Ferrigehalt in Form einer parabolischen Kurve zunimmt.

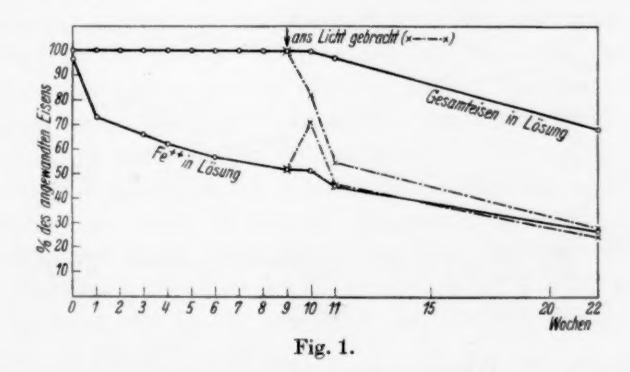


Fig. 1.

Erst nach sehr langer Zeit (etwa 22 Wochen) tritt ein Bodenkörper auf, doch dürfte diese Reaktion auf die Einwirkung geringer Lichtmengen, die sich im Laufe der langen Versuchsdauer nicht ausschalten ließen, zurückzuführen sein.

Tabelle 1. Ferrogluconat im Dunkeln.

Wochen	Gesamteisen in Lösung	Fe^{3+} in Lösung	Anmerkung
	in Prozent des ursprünglichen Gesamteisens		
0	100	3·63	
1	100	27·52	
2	100	—	
3	100	33·88	
4	100	38·11	
5	100	—	
6	100	43·56	
9	100	48·40	
10	100	48·40	Lösung vollkommen klar
—	81·57	10·89	1 Woche lang belichtet; kristallinischer Bodenkörper
11	96·79	53·24	Geringe Mengen Bodenkörper
—	54·44	8·47	2 Wochen lang belichtet
22	67·77	41·14	
—	27·83	2·42	13 Wochen lang belichtet

b) Im Licht (vgl. Tabelle 2 und Fig. 2): Die im Dunkeln als einziges Merkmal auftretende Oxydation zu Fe^{3+} tritt auch am Licht auf, jedoch ist ihre Geschwindigkeit etwas geringer. Besonders charakteristisch ist der schon nach 3 Wochen auftretende kristallini-

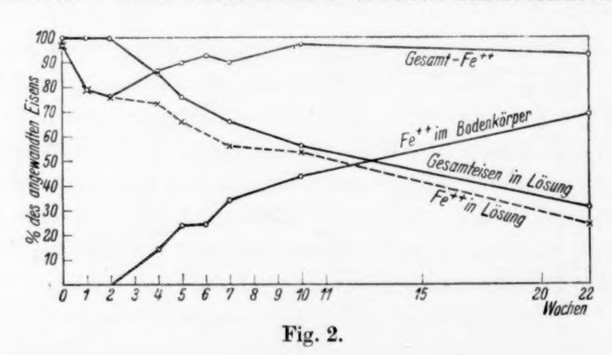


Fig. 2.

sche Bodenkörper. Wie seine qualitative Untersuchung ergab, besteht er aus einem organischen Eisensalz, welches das Eisen ausschließlich in Ferroform enthält. Im selben Maße, wie die Menge des Bodenkörpers zunimmt, fällt der Gesamteisengehalt der Lösung, so daß nach 22 Wochen nur noch 31·1% des ursprünglich vorhandenen

Eisens in Lösung und dementsprechend 68·9 % des Eisens als Bodenkörper ausgefallen sind. Auffallend ist der Umkehrpunkt der Kurve für das Gesamtferro, welcher nach 2 Wochen ein Minimum bei 76·0 % des ursprünglich vorhandenen Eisens besitzt, um dann bei gleichzeitiger Bildung des Bodenkörpers wieder anzusteigen, um einem ungefähr konstanten Wert von 93 bis 96 % des ursprünglichen Eisens zuzustreben.

Tabelle 2. Ferrogluconat am Licht.

Wochen	Gesamteisen in Lösung	Fe^{3+} in Lösung	Anmerkung
	in Prozent des ursprünglichen Gesamteisens		
0	100	3·60	
1	100	21·02	
2	100	24·03	
3	—	15·32	Kristallinischer Bodenkörper
4	85·59	13·52	
5	76·28	10·21	
6	—	7·21	
7	66·06	—	
10	55·86	2·4	
22	31·1	7·21	

Bringt man Lösungen von Ferrogluconat ans Licht (vgl. Tabelle 1 und Fig. 1), die vorher durch längere Zeit, z. B. 9 Wochen, im Dunkeln standen, die das Eisen zu 100 % in Lösung enthalten, also keinerlei Bodenkörper zeigten, deren Ferrogehalt 51·6 % des ursprünglichen Eisens beträgt, so fällt schon im Laufe von 1 Woche der Gesamteisengehalt der Lösung auf 81·6 % und nach 2 Wochen auf 55·4 %. Gleichzeitig steigt nach einwöchentlicher Belichtung der Ferrogehalt auf 70·7 %, um nach 2 Wochen wieder auf 55·5 % des ursprünglich vorhandenen Eisens zu sinken. Der weitere Verlauf der beiden Kurven ist genau so, als wenn die Lösung die gesamte Zeit dem Licht ausgesetzt gewesen wäre. Nach einwöchentlicher Belichtung hatte sich entsprechend der Abnahme des Eisengehaltes der Lösung ein Bodenkörper gebildet, der 18·4 %, nach 2 Wochen 45·6 % des ursprünglich vorhandenen Eisens enthält.

c) Ferrogluconatlösungen, in der gleichen Konzentration wie die unter a) und b) angeführten, die außerdem 25 % Invertzucker (Tabelle 3) bzw. 1 % freie Gluconsäure (Fig. 3) enthielten und der Luft und dem Licht ausgesetzt waren, zeigten einen ähnlichen Reaktions-

Tabelle 3.
Ferrogluconat am Licht unter Zusatz von 25% Invertzucker.

Wochen	Gesamteisen in Lösung	Fe^{3+} in Lösung	Anmerkung
	in Prozent des ursprünglichen Gesamteisens		
0	100	3·64	
1	100	16·36	
2	100	21·21	
3	100	14·55	
4	100	4·55	
5	99·39	7·27	Beginnendes Auskristallisieren des Bodenkörpers
6	89·7	9·70	
7	93·33	9·70	
10	62·42	6·06	
22	22·42	3·64	

Fig. 3.

verlauf, wie die Lösungen ohne Zusätze. Durch diese Zusätze wird jedoch das Auskristallisieren des Bodenkörpers deutlich gehemmt, aber nicht seine Bildung in der Lösung. Aus den Kurven, wir führen aus Platzersparnis nur die bei Zusatz von 1% Gluconsäure an, ist ersichtlich, daß der Ferrogehalt der Lösung nach 2 Wochen ein Minimum bei 73·3% zeigt, dann wieder ansteigt, um nach 4 Wochen ein Maximum bei 89·1% zu erreichen. Er erniedrigt sich wieder entsprechend der Abnahme des Eisengehaltes der Lösung, was durch die Ausbildung des kristallinischen Bodenkörpers bedingt ist. Die Abnahme des Eisengehaltes der Lösung geht nun so rasch vor sich, daß nach 7 Wochen ungefähr derselbe Stand erreicht wird, wie bei den Lösungen, die keine freie Gluconsäure enthielten und natürlich unter den sonst gleichen äußeren Bedingungen gehalten wurden.

2. Ferrogluconat unter CO_2.

a) Im Dunkeln: Ferrogluconatlösungen, die 0·81 % Eisen enthielten, davon 6·9 % des Gesamteisens als Ferri, änderten sich nicht im Verlaufe auch sehr lang dauernder Untersuchungen. Selbst nach 7 Monaten war keine faßbare Veränderung festzustellen. Der Ferrigehalt der Lösung blieb konstant, auch die Farbe änderte sich nicht.

b) Am Licht: Die gleichen wie unter a) beschriebenen Lösungen, die ebenfalls verschlossen unter CO_2, jedoch am Licht standen, zeigten schon nach 17 Tagen eine fast vollständige Reduktion der ursprünglich vorhandenen geringen Ferrimenge. Dabei wurde die anfangs intensiv grüne Färbung schwach gelb, fast farblos. Auch nach 7 Monaten änderte sich an diesem Zustand nichts, der Gesamteisengehalt der Lösung blieb konstant, ihr Ferrigehalt war Null, es trat kein Bodenkörper auf.

3. Ferrigluconat an der Luft.

a) Im Dunkeln: Die Ferrigluconatlösungen enthielten 0·58 % Eisen, das praktisch vollständig als Ferrisalz vorlag. Im Dunkeln ließ sich nach kürzerer Zeit keine Veränderung nachweisen, erst nach etwa 6 Monaten war eine geringe Reduktion des Fe^{3+} nachzuweisen, die wahrscheinlich ebenfalls auf die Einwirkung einer geringen Menge Lichtquanten zurückzuführen sein dürfte, die beim Öffnen der Dunkelkammer eindringen konnten.

b) Im Licht: Auch bei diesem Salz waren die Veränderungen im Licht viel ausgeprägter. Schon nach 1 Woche waren nur noch 39·8 % des ursprünglichen Eisens als Fe^{3+} vorhanden, das rasch weiter abnahm. Nach 10 Tagen konnten nur noch 22·2 %, nach im ganzen 5 Wochen 8·33 % Fe^{3+} nachgewiesen werden. Nach 6 Monaten war ein Ansteigen des Ferrigehaltes auf 24·8 % zu beobachten. Erst nach dieser Zeit waren geringe Mengen eines kristallinischen Bodenkörpers ausgefallen.

4. Ferrigluconat unter CO_2.

a) Im Dunkeln: Der Ferrigehalt der Lösung sank erst nach sehr langer Zeit etwas ab. Er erreichte nach 6 Monaten 82·8 % des ursprünglichen Wertes.

b) Im Licht: Schon nach 1 Woche war das Ferri auf 26·6 % des anfänglichen Gehaltes gesunken. Nach 10 Tagen war überhaupt kein Fe^{3+} mehr nachweisbar, und die anfänglich rotbraunen Lösungen waren hellgelb geworden. Dieser Zustand blieb auch bei sechsmonatelangem Stehen der verschlossenen Flaschen am Licht erhalten.

5. Orientierende Versuche mit mannonsaurem Eisen.

Um uns zu überzeugen, ob auch andere, ähnlich konfigurierte Eisensalze ein analoges Verhalten wie das Ferrogluconat zeigen, stellten wir uns mittels Essigbakterien aus Mannit Mannonsäure her[1]) und auf dem gleichen Wege, wie er oben für das Ferrogluconat beschrieben wurde, das Ferrosalz der *d*-Mannonsäure. Wir untersuchten die Einwirkung des Luftsauerstoffes im Dunkeln und im Licht auf dieses Salz und konnten feststellen, daß im Dunkeln keinerlei Bodenkörper auftritt, sondern nur eine weitgehende Oxydation des Fe^{2+} zu Fe^{3+}, die z. B. nach 7 Wochen bis 87·8 % des ursprünglichen Eisens beträgt. Im Licht fiel schon nach kurzer Zeit ein kristallinischer Bodenkörper aus. Der Ferrigehalt der Lösung betrug, ebenfalls nach 7 Wochen bestimmt, nur 8·20 %. Es scheint also nach diesen Vorversuchen, als würde der Verlauf der Oxydationen bzw. Photoreduktionen bei diesem Salz in genau der gleichen Weise vor sich gehen, wie beim Ferrogluconat. Es war uns leider bis jetzt nicht möglich, mit anderen ähnlich gebauten Salzen von Oxycarbonsäuren, wie z. B. Galaktonsäure, Arabonsäure usw. gleichartige Versuche vorzunehmen, doch behalten wir uns dies für einen späteren Zeitpunkt vor.

Aus vorstehenden Versuchsprotokollen geht hervor, daß Ferrogluconat im Dunkeln, also bei Abwesenheit jedes photochemischen Einflusses, unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes zu einem Ferrisalz oxydiert wird, das nicht mit Ferrigluconat identisch ist und dessen Konstitution wir bis jetzt noch nicht kennen. Die anfangs sehr rasche Oxydation, die innerhalb 1 Woche 23·90 % ausmacht, verzögert sich später so weit, daß im Laufe der nächsten 9 Wochen nur noch weitere 20·90 %, im ganzen also 44·80 % des ursprünglichen Eisens oxydiert werden. Auch in der folgenden Zeit verläuft die Oxydation sehr langsam. Wir haben es hier also mit einer reinen chemischen Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes zu tun. Natürlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der freien Oberfläche, von der Temperatur usw. weitgehend abhängig.

Ganz anderer Art ist die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf das Ferrogluconat bei gleichzeitiger Einwirkung des Tageslichtes. Zwar ist auch hier genau wie bei den Versuchen im Dunkeln zuerst ein steiler Abfall des Ferrogehaltes zu beobachten, der im

---

[1]) Hermann, S. und Neuschul, P., Bull. Soc. Chim. biol. 18 (1936) 390.

Verlauf der ersten Woche 19·40% des ursprünglichen Eisens ausmacht. Nach 2 Wochen ist neben dieser rein chemischen Oxydation, die wahrscheinlich zum selben Ferrikörper führen dürfte wie bei der Reaktion im Dunkeln, die photochemische Wirkung bemerkbar, die in diesem Falle besonders deutlich an der Abnahme des Ferrigehaltes und an dem beginnenden Ausfallen eines kristallinischen Bodenkörpers zu erkennen ist, der ausschließlich Ferroeisen enthält. Diese Reduktion des intermediär gebildeten Fe^{3+} ist nach dem Verlauf der beiden Kurven und nach den später zu besprechenden Versuchen als reine Lichtwirkung zu werten. Dies geht besonders aus der Kurve hervor, die für jene Versuchslösungen gefunden wurde, die eine gewisse Zeit (9 Wochen) im Dunkeln gehalten und dann erst ans Licht gebracht wurden. Hier ist der intermediäre Ferrikörper in derartiger Menge vorgebildet, daß die plötzliche Belichtung eine rapide Reduktion bewirkt, die sich in einem sprunghaften Ansteigen des Ferrogehaltes der Lösung und der Ausbildung des kristallinischen Ferrobodenkörpers auswirkt. Bei den Versuchen mit Ferrigluconat konnten wir weder im Dunkeln noch im Licht die Ausbildung des kristallinischen unlöslichen Ferrosalzes beobachten, dessen Ausfallen für die Photoreaktion beim Ferrogluconat so charakteristisch ist. Wir müssen deshalb annehmen, daß sich bei der Autoxydation des Ferrogluconats im Dunkeln, bzw. bei der anfänglichen Oxydation im Licht ein intermediärer Ferrikörper ausbildet, der nicht mit Ferrigluconat identisch ist. Es handelt sich also bei der Einwirkung des Tageslichtes und des Luftsauerstoffes auf die Lösungen von Ferrogluconat um eine kombinierte Oxydationreduktion, wobei die Oxydation auf das Konto des Luftsauerstoffes zu setzen ist, während die Reduktion eine reine Lichtwirkung darstellt. Unsere Versuche in dieser Richtung decken sich in bezug auf die Reaktionsprodukte mit den von STARKENSTEIN und NEIGER[1]) gefundenen Ergebnissen, doch konnten wir einen bedeutend rascheren Reaktionsverlauf finden, der wohl vor allem auf die erhöhte Konzentration der Lösung zurückzuführen sein dürfte.

Bei unseren Versuchen ist ebenso wie bei denen der genannten Autoren zu berücksichtigen, daß die Lösungen unter der Einwirkung des Tageslichtes standen, also keines monochromatischen Lichtes,

---

[1]) STARKENSTEIN, E. und NEIGER, R., Naunyn-Schmiedebergs Arch. **172** (1933) 104.

und daß die eingestrahlten Lichtmengen unregelmäßigen tages- und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen waren. Es lassen sich also bei der Reproduktion der Versuche nicht immer dieselben absoluten Zahlenwerte erhalten, doch ist der Sinn der Reaktionen immer gleich den oben beschriebenen.

Die Ergebnisse bei Gegenwart von 25% Invertzucker bzw. 1% freier Gluconsäure in der Lösung sind prinzipiell die gleichen, sie unterscheiden sich nur dadurch von den Versuchen ohne Zusätzen, daß in den stark viskosen bzw. sauren Lösungen das Ausfallen des kristallinischen Bodenkörpers gehemmt wird. Die Oxydation und Reduktion des Eisens verläuft in derselben Weise.

Eine Stütze für unsere Annahme, daß die photochemische Wirkung eine Reduktion darstellt, geht aus den Versuchen mit Ferrogluconat unter CO_2 hervor. Während im Dunkeln keinerlei Veränderungen der Lösungen faßbar sind, wurden am Licht die geringen Mengen an Ferrisalz, die von der Darstellung her in der Lösung vorhanden waren, zu Ferro reduziert.

Im selben Sinne verlaufen die Versuche mit Ferrigluconat sowohl an der Luft, als auch unter CO_2. Im Dunkeln war auch hier fast keine Veränderung nachweisbar, während im Licht eine rasche Reduktion zu Fe^{2+} vor sich ging, die ganz besonders rasch unter CO_2, also bei Abwesenheit von Sauerstoff erfolgte. Schon nach 10 Tagen war das gesamte Ferrigluconat zu Ferrosalz reduziert.

Der bei der Oxydationreduktion von Ferrogluconat am Licht und an der Luft entstehende braungelbe, kristallinische Bodenkörper stellt nach unseren qualitativen Untersuchungen ein in kaltem Wasser unlösliches Produkt dar, das auch in Alkohol und Äther vollkommen unlöslich ist. In verdünnter, noch besser in konzentrierter Salzsäure löst sich der Bodenkörper langsam unter Bildung von reinem Ferrochlorid auf. Die chemische Analyse ergab im Mittel folgende Werte: Eisen 30·2%, C: 13·74%, H: 2·46%.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. VIII[1]).

Von

A. Stern und H. Molvig.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 36.)

Es wurde die Lichtabsorption einiger Porphyrine bestimmt, welche Nitro- und Sulfonsäuregruppen enthalten, sowie solcher, welche mit Brom substituiert sind. Die Nitroporphyrine haben Absorptionskurven mit „Ätiotyp". Die Bandenmaxima sind gegen die der zugrunde liegenden nicht nitrierten Porphyrine nach Rot verschoben. Es folgt daraus, daß die Nitrogruppe in diesen Porphyrinen nicht an einem Kohlenstoffatom der Methinbrücke substituiert sein kann. Die Sulfonsäuremethylestergruppe besitzt im Porphinsystem einen ganz ähnlichen Einfluß wie eine Carbonyl enthaltende Gruppe. Porphyrine mit einer derartigen Gruppe haben Absorptionskurven mit „Rhodotyp". In Pyridinlösung wird jedoch dieser Einfluß der Sulfonsäuremethylestergruppe im Porphinsystem ausgeschaltet, da eine Pyridinverbindung mit dem betreffenden Porphyrin entsteht. Die freien Porphinsulfonsäuren haben Absorptionsspektren mit drei Banden und stellen nach A. Treibs solche der Monosalzstufe dar. Die Porphinsulfonsäuren liegen demnach als innere Salze vor.

Durch Einführung von Brom ins Porphinsystem wird im allgemeinen teils Rot- teils Blauverschiebung der Bandenmaxima der entsprechenden Absorptionskurven bewirkt. Eine grundlegende Typänderung der Absorptionskurven findet dabei nicht statt. Werden jedoch zwei Bromatome ins Porphinsystem eingeführt, so ändert sich der Typ der Absorptionskurve, wenn die Einführung an Kern I und III geschieht. Die Absorptionskurven dieser Dibromporphyrine haben „Rhodotyp". Dagegen bleibt der Typ der Absorptionskurve erhalten, wenn je ein Bromatom in Kern I und II substituiert wird. Auf Grund dieses Verhaltens kann man die Stellung der Bromatome im Porphinsystem mittels der Absorptionsspektren feststellen.

Bei der Einführung von Kupfer ins Phorbinsystem bleibt die Anzahl der Absorptionsbanden der zugrunde liegenden Phorbine erhalten. Aus dem Vergleich der Absorptionskurven von Phorbinkupfersalzen und von Porphinkupfersalzen konnte der Einfluß des entsprechenden Porphin- bzw. Phorbinsystems festgestellt werden. Auf Grund bestehender Regelmäßigkeiten konnten weitere Schlüsse bezüglich des Bindungszustandes des Metallatoms im Phorbinsystem gezogen und die Abänderung der Absorptionsspektren der Phorbinkupfersalze gegenüber denen der Porphinkupfersalze auf den chromophoren Einfluß der $C{=}N$-Gruppe im Phorbinsystem zurückgeführt werden.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Beeinflussung der Lichtabsorption durch verschiedenartigste Substituenten im Porphin-

[1]) VII. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 165.

Tabelle 1.
Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Porphyrine.

Nr. [1])	Substanz	I Maximum		Ia Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
107	Mononitro-ätioporphyrin I	623	0·522	598	0·140	570	0·623	532	0·853	500	1·324
108	Dinitro-ätioporphyrin I	628	0·459			576	0·566	535	0·764	502	1·306
109	Dibrom-deuteroätioporphyrin III	621	0·439	596	0·141	568	0·681	532	0·978	500	1·422
110	Dibrom-deuteroätioporphyrin II	616	0·133	590	0·135	564	0·883	538	1·476	502	1·243
111	Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalz (in Pyridin)	568	2·571			528	0·488				
112	Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalz	624	5·348			580	1·115	538	0·340	498	0·441
113	Spirographis-porphyrin [2])	639	0·406			581	1·402	553	2·198	514	1·823
114	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester (in Pyridin)	622	0·372			568	0·715	534	0·985	500	1·341
115	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester (in Chloroform)	624	0·142			572	0·982	550	1·756	512	0·972
116	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäure (in Chloroform)	606	0·215			567	0·820	536	0·596		

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Derivate fort. Siehe VII. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1. [2]) ε bedeutet in diesem Falle spezifischer Extinktionskoeffizient.

Tabelle 2.
Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Porphyrine.

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
107	Mononitro-ätioporphyrin I	606	0·100	554	0·188	520	0·425		
108	Dinitro-ätioporphyrin I	610	0·121	560	0·208	524	0·516		
109	Dibrom-deuteroätioporphyrin III	604	0·083	592	0·134	552	0·160	518	0·354
110	Dibrom-deuteroätioporphyrin II	603	0·053	552	0·300	520	0·390		
111	Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalz (in Pyridin)	540	0·444						
112	Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalz	592	0·934	552	0·300	520	0·248		
113	Spirographis-porphyrin[1]	619	0·143	568	0·686	533	0·812		
114	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester (in Pyridin)	605	0·099	552	0·242	520	0·406		
115	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester (in Chloroform)	610	0·076	562	0·606	528	0·481		
116	Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäure (in Chloroform)	600	0·172	548	0·478	(490	0·269)		

[1]) ε bedeutet hier spezifischer Extinktionskoeffizient.

system haben wir nun auch die Absorption von Porphyrinen bestimmt, welche Nitro- und Sulfonsäuregruppen enthalten und die solcher, welche an den Kernen des Porphinsystems mit Brom substituiert sind.

Durch Behandeln von Porphyrinen mit konzentrierter Salpetersäure kann man Nitroderivate derselben erhalten[1]). Von H. FISCHER und A. TREIBS[2]) wurde auf diese Weise ein Mono- und Dinitro-ätioporphyrin dargestellt. Die Frage stand zunächst noch offen, an welcher Stelle des Porphinsystems diese Nitrogruppen eingetreten sind. Gemäß dem „aromatischen Charakter" des Ätioporphyrins wäre eine Nitrierung an den Methinbrücken des Porphinsystems denkbar.

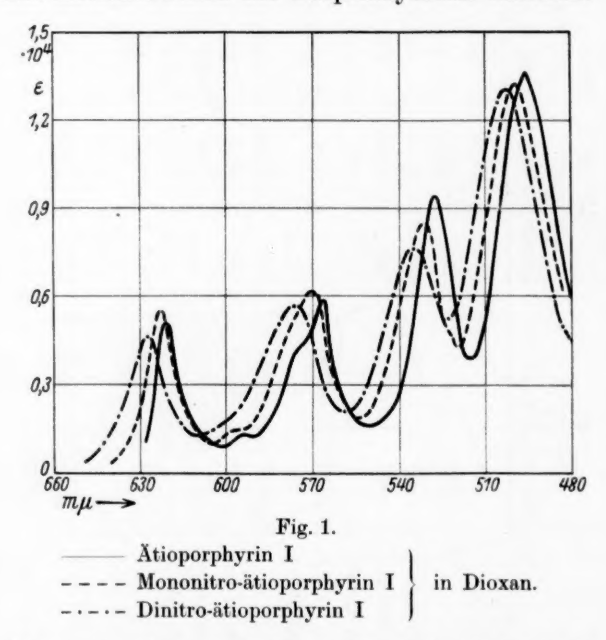


Fig. 1.

——— Ätioporphyrin I
- - - - Mononitro-ätioporphyrin I } in Dioxan.
-·-·- Dinitro-ätioporphyrin I

Die Absorptionskurve des Mononitro-ätioporphyrin I zeigt nun ausgesprochenen „Ätiotyp". Gegenüber den Bandenmaxima der Absorptionskurve des Ätioporphyrins sind die des Mononitroderivates nach Rot verschoben und zwar Bande I um 2 mμ, Bande Ia um 3 mμ und Banden II, III und IV um je 4 mμ. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind nur relativ wenig verschieden (Fig. 1).

[1]) FISCHER, H. und HILGER, J., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **149** (1925) 68. FISCHER, H. und FRÖWIS, A., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **195** (1930) 74. [2]) Veröffentlicht in der Arbeit: FISCHER, H und NEUMANN, W., Liebigs Ann. Chem. **494** (1932) 235.

Der Einfluß einer Nitrogruppe auf die Lichtabsorption ist also hier als sehr gering zu bezeichnen und mit keiner Typänderung der Absorptionskurve verbunden.

Wir haben festgestellt, daß alle oktasubstituierten Porphyrine, welche an einer Methinbrücke des Porphinsystems substituiert sind, einen anderen Absorptionstyp aufweisen[1]). Die Absorptionskurven solcher Derivate haben „Phyllotyp". Selbst solche Gruppen, welche keinerlei chromophoren Charakter besitzen (Methylgruppen), bewirken diese Typänderung der Absorptionsspektren, wenn sie an einer Methinbrücke im Porphinsystem substituiert sind.

Es ist daraus zu schließen, daß die Nitrogruppe hier nicht an einer Methinbrücke des Porphinsystems haftet, um so mehr, da die Nitrogruppe immerhin einen gewissen chromophoren Charakter besitzt, der sich gerade an einer Methinbrücke noch besonders ausdrücken müßte, wie dies z. B. in etwas extremem Maße bei Formylgruppen am γ-Kohlenstoffatom der Fall ist[2]). Die Rotverschiebung, hervorgerufen durch die Einführung einer Nitrogruppe ins Ätioporphyrin ist nicht größer als die, welche bei der Einführung von Substituenten längerer Kette (z. B. Bernsteinsäuregruppen)[3]) ins Porphinsystem zu beobachten ist.

Die Absorptionskurve des Dinitro-ätioporphyrin I besitzt ebenfalls „Ätiotyp". Die Bandenmaxima sind durch den Einfluß der zweiten Nitrogruppe noch weiter nach Rot gegenüber denen des Mononitro-ätioporphyrin I verschoben und zwar Bande I um 5 mμ, Bande II um 6 mμ, Bande III um 3 mμ und Bande IV um 2 mμ. Die kleine Bande Ia ist nurmehr andeutungsweise vorhanden (Fig. 1). Die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima haben sich, wenn auch nicht sehr stark, erniedrigt.

Es findet hier also durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe ebenfalls keine Typänderung der Absorptionskurven statt, was in verstärktem Maße eintreten müßte, wenn beide Nitrogruppen nun an Methinbrücken des Porphinsystems sich befinden würden, da allgemein durch Einführung von z. B. zwei Methylgruppen an Methinbrücken der „Phyllotyp" der Absorptionskurven dieser Derivate besonders ausgeprägt und charakteristisch erscheint.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 81. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 323, Fig. 1. Siehe die Absorptionskurve des Chloroporphyrin-e_5-dimethylesters (verestert mit Diazomethan). [3]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345, Tabelle 2.

Die Nitrogruppen können also hier nur in den Seitenketten des Ätioporphyrins (Methyl- bzw. Äthylgruppen) eingetreten sein. Welche Seitenketten nun die Nitrogruppen tragen, kann mittels der Absorptionsspektren nicht entschieden werden[1]).

Daß die Nitrogruppe im Porphinsystem auch direkt am Kern nur einen sehr geringen chromophoren Einfluß besitzt, geht weiterhin aus dem Absorptionsspektrum des 6-Nitro-γ-phylloporphyrin-XV-monomethylesters hervor[2]). Die Absorptionskurve dieses Nitrokörpers besitzt „Phyllotyp“, wie die des Phylloporphyrins selbst. Die Nitrogruppe in 6-Stellung hat also keinen Einfluß auf den Typ der Absorptionskurve und ist nicht imstande, durch ihren chromophoren Einfluß den Typ der Absorptionskurve aufzuheben, wie dies z. B. eine Carbomethoxygruppe an dieser Stelle bei γ-Substitution vermag. (Vergleiche die Absorptionskurve von Rhodoporphyrin-XV-dimethylester [„Rhodotyp“] mit der des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters [„Ätiotyp“][3]).)

Die Wasserstoffatome freier Methingruppen im Porphinsystem können leicht durch Brom substituiert und unter Umständen dadurch nachgewiesen werden[4]). Durch Einführung eines Bromatoms ins Porphinsystem werden die Absorptionsspektren der entsprechenden Bromporphyrine gegenüber den zugrunde liegenden nicht mit Brom substituierten Derivaten teilweise nach Rot und teilweise nach Blau verschoben. Der Typ der Absorptionskurven ändert sich dabei nicht grundlegend. Im Falle Pyrroporphyrin zu Brom-pyrroporphyrin bleibt der „Ätiotyp“ der Absorptionskurven erhalten, im Falle γ-Phylloporphyrin zu Brom-phylloporphyrin wird der „Phyllotyp“ der Absorptionskurve abgeändert. Es entsteht modifizierter „Ätiotyp“ infolge Erhöhung der Bande III.

Wir haben nun solche Porphyrine hinsichtlich der Lichtabsorption untersucht, welche zwei Bromatome enthalten, und zwar eines, welches je ein Bromatom an Kern I und II (Dibrom-deuteroätioporphyrin III) und ein solches, welches je eines an Kern I und Kern III besitzt (Dibrom-deuteroätioporphyrin II).

---

[1]) Daß bei der Nitrierung eine Methyl- bzw. Äthylgruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt worden ist, eine Möglichkeit, welche ebenfalls mit den Absorptionsspektren in Einklang stehen würde, ist auf Grund der Elementaranalysen auszuschließen. [2]) Konstitution siehe: Fischer, H., Speitmann, F. und Meth, H., Liebigs Ann. Chem. **508** (1934) 165. [3]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 93, Fig. 5. [4]) Fischer, H. und Treibs, A., Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 188, 264.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Dibrom-deuteroätioporphyrin III[1]) mit der des Deuteroporphyrin-IX-dimethylesters[2]) (Fig. 2), so zeigt sich, daß der Typ der Absorptionskurven vollkommen gleich geblieben ist. Die Bandenmaxima wurden durch den Einfluß der zwei Bromatome nach Rot verschoben und zwar Bande I um 3 mμ, Bande Ia um 3 mμ, Bande II um 3 mμ, Bande III um 8 mμ und Bande IV um 5 mμ. Die molaren Extinktionskoeffizienten der

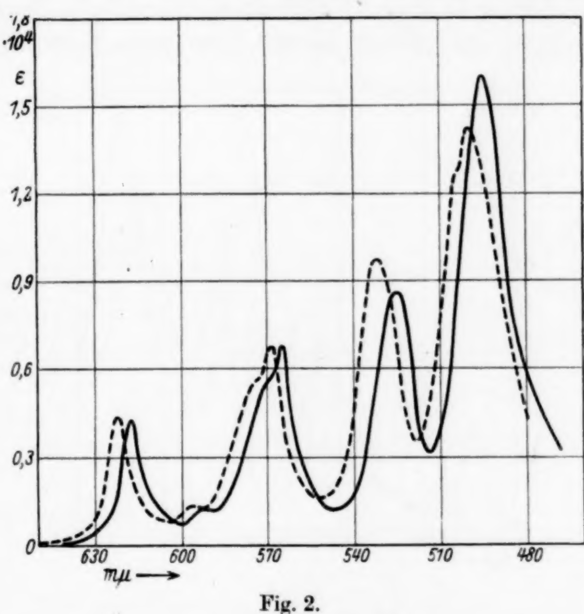


Fig. 2.

——— Deuteroporphyrin-IX-dimethylester
- - - - Dibrom-deuteroätioporphyrin III } in Dioxan.

Banden I, Ia und II sind nahezu gleich geblieben, die der Banden III und IV sind um etwas größere Beträge verschieden.

Der Vergleich des Absorptionsspektrums des Dibrom-deuteroätioporphyrin II mit dem des Deuteroätioporphyrin II[3]) zeigt ein

[1]) Bezüglich der Konstitution siehe FISCHER, H. und KIRSTAHLER, A., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 198 (1931) 57. Dieses Dibrom-deuteroätioporphyrin III leitet sich vom Deuteroporphyrin IX ab. [2]) Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 406, Tabelle 1, Nr. 46; beide können ohne weiteres miteinander verglichen werden, da, wie wir zeigten, der Einfluß von zwei Äthyl- bzw. zwei Propionsäuremethylestergruppen im Porphinsystem auf die Lichtabsorption als praktisch gleich zu betrachten ist. [3]) Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 406, Tabelle 1, Nr. 47.

anderes Bild. Durch Einführung von zwei Bromatomen ins Deuteroätioporphyrin II wird der „Ätiotyp“ der Absorptionskurve desselben vollständig geändert. Die Absorptionskurve des Dibrom-deuteroätioporphyrin II besitzt „Rhodotyp“, wenn auch nicht sehr ausgeprägt (Fig. 3). Die Bandenmaxima des Dibrom-deuteroätioporphyrin II sind gegenüber denen des Deuteroätioporphyrin II teilweise nach Blau und teilweise nach Rot verschoben und zwar Bande I um 1 mμ nach Blau, Bande II befindet sich an gleicher Stelle, Bande III dagegen um 10 mμ und Bande IV um 7 mμ nach Rot. Die molaren

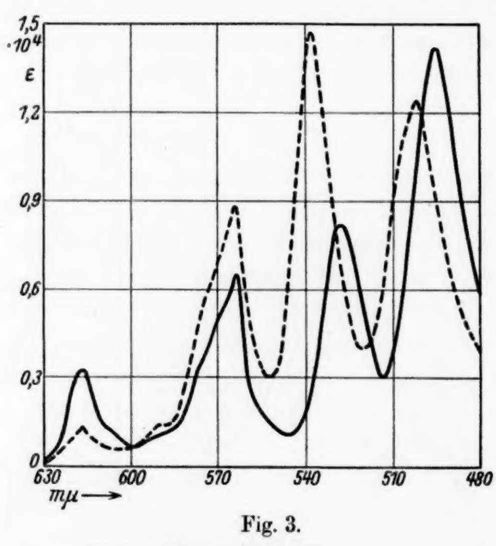


Fig. 3.

——— Deuteroätioporphyrin II
- - - - Dibrom-deuteroätioporphyrin II } in Dioxan.

Extinktionskoeffizienten haben sich entsprechend dem Entstehen von „Rhodotyp“ sehr stark geändert. Am stärksten hat sich, ganz in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regelmäßigkeit bei Entstehen von „Rhodotyp“, die Bande III des Absorptionsspektrums erhöht.

Bei der Substitution von zwei Bromatomen ins Porphinsystem findet also allgemein Rotverschiebung der Bandenmaxima der Absorptionskurven statt. Wird je ein Bromatom an anliegenden Kernen des Porphinsystems eingeführt, so ändert sich der Typ der Absorptionskurve nicht; wird dagegen an gegenüberliegenden Kernen (Kern I und III) substituiert, so ändert sich der Typ der Absorptionskurve, es entsteht „Rhodotyp“.

Es herrschen also ähnliche Verhältnisse wie bei der Einführung von Methylgruppen ins Porphinsystem z. B. bei Tetrasubstitution[1]). Diese durch die Bromatome hervorgerufene Typänderung der Absorptionskurven, wenn an Kern I und III substituiert wird, entspricht vollkommen unseren Anschauungen, daß beide gegenüberliegenden Kerne des Porphinsystems eine andere Struktur besitzen, nämlich die Pyrroleninstruktur[2]). Wegen des viel geringeren chromophoren Einflusses des Bromatoms findet bei Monobromsubstitution ins Porphinsystem keine Typänderung der Absorptionskurven statt. Lediglich,

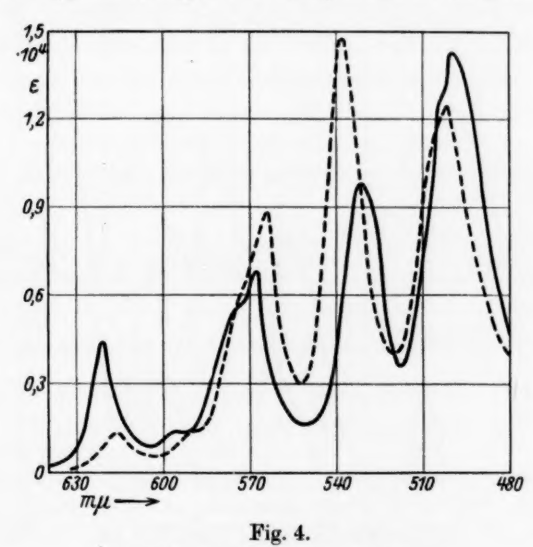


Fig. 4.

——— Dibrom-deuteroätioporphyrin III } in Dioxan.
- - - - Dibrom-deuteroätioporphyrin II

wenn γ-Substitution besteht, macht sich, wie erwähnt, die Veränderung der Lichtabsorption durch das Bromatom durch eine kleinere oder größere Modifizierung des Absorptionstyps bemerkbar.

Beide untersuchten Dibrom-deuteroätioporphyrine sind isomer. Diese sind nun mittels der Absorptionsspektren sehr deutlich voneinander zu unterscheiden, und es kann so die Stellung der Bromatome — bei Anwesenheit von zwei Bromatomen im Porphinsystem direkt am Kern — bestimmt werden (Fig. 4).

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429; **177** (1936) 40.

Durch Behandeln mit 20% SO_3-haltiger Schwefelsäure gelang es A. Treibs[1]) in die 6-Stellung des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters eine Sulfonsäuregruppe einzuführen. Diese Sulfonsäuregruppe im Pyrroporphyrin-XV läßt sich mit Diazomethan verestern. Beide Körper, der Ester und die freie Sulfonsäure des Pyrroporphyrins sind nun spektroskopisch sehr interessant.

Löst man Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester in Pyridin auf, so zeigt das Spektrum desselben zunächst

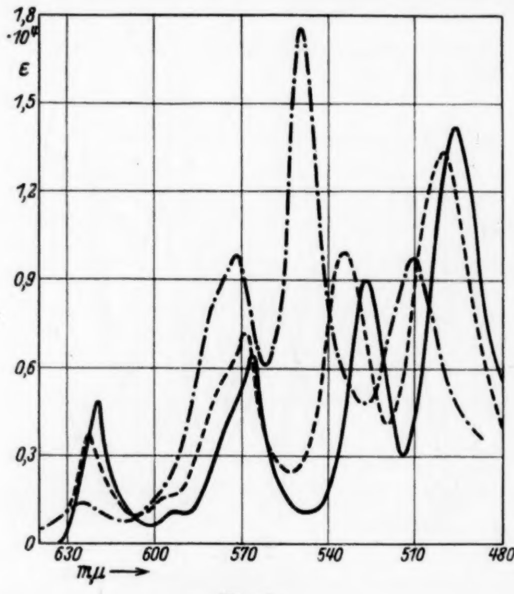


Fig. 5.

——— Pyrroporphyrin-XV-monomethylester (in Dioxan).
- - - - Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester (in Pyridin).
-·-·- Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester (in Chloroform).

„Rhodotyp“. Nach einiger Zeit ändert sich jedoch das Spektrum, es entsteht ein solches mit „Ätiotyp“. Nach A. Treibs liegt in Pyridinlösung eine Pyridinverbindung des Porphyrin-sulfonsäuremethylesters vor. Wir haben nun diesen Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester in Pyridin untersucht. Die Absorptionskurve desselben besitzt, wie Pyrroporphyrin XV selbst, „Ätiotyp“ (Fig. 5). Durch den Einfluß der Sulfonsäuremethylester-

[1]) Treibs, A., Liebigs Ann. Chem. **506** (1933) 196.

gruppe im Pyrroporphyrin in Pyridinlösung werden die Bandenmaxima durchweg nach Rot verschoben gegenüber denen des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters selbst und zwar Bande I und II um je 2 mμ, Bande III um 7 mμ und Bande IV um 4 mμ. Die molaren Extinktionskoeffizienten haben sich teils erhöht, teils erniedrigt, sind jedoch im allgemeinen nicht sehr voneinander verschieden[1]).

Eine vollkommen andere Absorption besitzt dieser Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester in Chloroform. Die Absorptionskurve besitzt in diesem Lösungsmittel reinen „Rhodotyp" (Fig. 5). Gegenüber den Bandenmaxima des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters sind die des Sulfonsäuremethylesters in Chloroform viel weiter nach Rot verschoben als in Pyridin, Bande I um 4 mμ, Bande II um 6 mμ, Bande III um 13 mμ und Bande IV um 16 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III hat sich sehr stark erhöht, so daß die Absorptionskurve „Rhodotyp" aufweist.

Es geht daraus hervor, daß die Sulfonsäuremethylestergruppe auf die Lichtabsorption im Porphinsystem genau den gleichen Einfluß ausübt, wie eine Carbonyl enthaltende Gruppe, wenn dieselbe sich frei auswirken kann[2]). Durch den Einfluß des

[1]) Es ist hier zu berücksichtigen, daß Pyrroporphyrin-XV-monomethylester in Dioxan, Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester dagegen in Pyridin gemessen ist.

[2]) Diese Tatsache geht weiterhin aus dem Absorptionsspektrum des Deuteroporphyrin-IX-dimethylester-disulfonsäuremethylesters hervor. Dieser Porphyrindisulfonsäuremethylester besitzt je eine Sulfonsäuremethylestergruppe an Kern I und II (also an anliegenden Kernen) des Porphinsystems. Gemäß unseren Anschauungen, nach denen der „Rhodotyp" dann aufgehoben werden muß, wenn an einem anliegenden Kern eine zweite „Rhodotyp" erzeugende Gruppe eingeführt wird, besitzt die Absorptionskurve dieses Deuteroporphyrin-IX-dimethylester-sulfonsäuremethylesters modifizierten „Ätiotyp". Die freie Disulfonsäure dieses Körpers ergibt wieder ein Absorptionsspektrum mit drei Banden (z. B. in Methylalkohol), also das Spektrum der Monosalzstufe. Dies ist verständlich, da Kern I Pyrroleninstruktur besitzt, Kern II dagegen nach unseren Anschauungen Pyrrolstruktur. Deshalb kann also zwischen der Sulfonsäuregruppe in 2-Stellung und dem Stickstoffatom des Pyrroleninkerns I Salzbildung eintreten, nicht aber zwischen der Sulfonsäuregruppe in 4-Stellung und dem Stickstoffatom des Pyrrolkerns II. Diese könnte nur mit dem Pyrroleninkern III eintreten, was offenbar, wenn überhaupt, sehr schwer erfolgen könnte. Deshalb besitzt das Absorptionsspektrum der freien Porphyrin-disulfonsäure hier drei Banden und damit nur Monosalzbildung. Dies bestätigt eindeutig unsere Anschauungen über die Anordnung der Kerne im Porphinsystem. Wir werden darüber demnächst ausführlicher berichten.

Pyridins, wodurch eine Pyridinverbindung des Porphyrin-sulfonsäuremethylesters entsteht, verliert die Sulfonsäureestergruppe ihren chromophoren Charakter und kann sich nur noch in einer Rotverschiebung der Bandenmaxima äußern, nicht mehr aber in einer vollkommenen Typänderung des Absorptionsspektrums.

Bei den Porphyrinen, welche Carbonyl enthaltende Gruppen besitzen, ist dies in keiner Weise der Fall. Die Absorptionsspektren

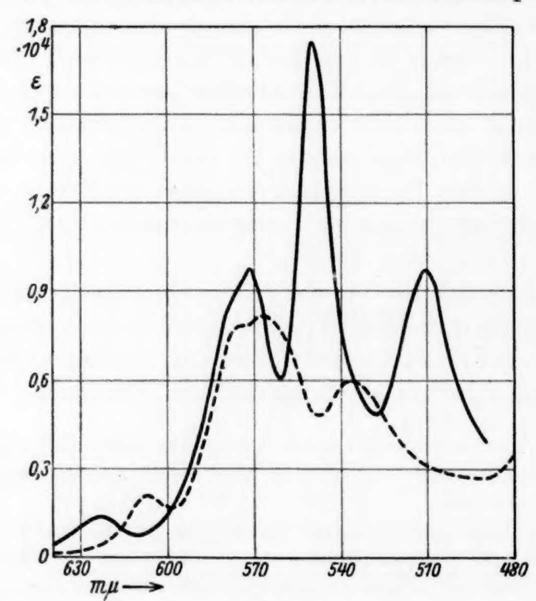


Fig. 6.
——— Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylester } in
- - - - Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäure } Chloroform.

in Pyridin besitzen den gleichen Typ wie die in Dioxan, den „Rhodotyp“. Die Bandenmaxima in Pyridin sind lediglich um einen kleinen Betrag nach Rot verschoben. Diese Fähigkeit, Pyridin zu binden, ist also hier nur der Sulfonsäuremethylestergruppe im Porphinsystem eigen.

Wie erwähnt, besitzt die Absorptionskurve des Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäuremethylesters in Chloroform „Rhodotyp“. Die freie Porphyrin-sulfonsäure hat nun in Chloroform eine Absorptionskurve mit vollkommen anderem Typ. Sie besitzt drei Banden, von denen die mittlere am höchsten ist (Fig. 6). Diese

mittlere höhere Bande besteht jedoch, wie aus dem Figurenbild hervorgeht, noch aus einer zweiten Bande bei etwa 576 mμ, die in der Tabelle 1 nicht weiter angegeben ist. Durch die Verseifung der Sulfonsäuremethylestergruppe im Porphinsystem verschwindet demnach eine Bande im Absorptionsspektrum. Der so entstandene Spektraltyp entspricht dem von A. TREIBS[1]) aufgefundenen „Sauren Spektraltyp I" der Porphyrine (drei Banden, die mittlere dominierend), welcher durch die Monosalzstufe hervorgerufen wird.

Im Porphinsystem befinden sich zwei Pyrroleninkerne, deren Stickstoffatome zur Salzbildung befähigt sind. Tritt Salzbildung an beiden Stickstoffatomen ein, so haben die Absorptionsspektren dieser Derivate einen vollkommen veränderten Typ, zwei Banden[2]), von denen die eine bedeutend niederer ist als die andere. Diesen Typ wollen wir nun als „Sauren Spektraltyp II" bezeichnen. Wird nun nur das Stickstoffatom eines Pyrroleninkernes des Porphinsystems zur Salzbildung herangezogen, so erhält man einen Absorptionstyp, der diesem „Sauren Spektraltyp I" entspricht. Die Sulfongruppe im Pyrroporphyrin XV bildet also demnach mit dem einen Stickstoffatom des Pyrroleninkernes III ein inneres Salz, worauf schon A. TREIBS[3]) hingewiesen hat.

Es ist zu bemerken, daß die Banden II und III des Absorptionsspektrums der Pyrroporphyrin-XV-monomethylester-sulfonsäure fast an gleicher Stelle liegen wie die Banden II und III des Absorptionsspektrums des Pyrroporphyrin-sulfonsäuremethylesters in Pyridin, in welchem der chromophore Einfluß der Sulfonsäuremethylestergruppe durch die Bindung mit Pyridin auf das normale Maß zurückgeführt ist. Die Intensitäten dieser Banden haben sich jedoch umgekehrt.

Man kann daher annehmen, daß durch den Einfluß der inneren Salzbildung die Bande I des Absorptionsspektrums des inneren Monosalzes sich gegenüber der Bande I des Absorptionsspektrums des Porphyrin-sulfonsäuremethylesters in Chloroform um 18 mμ, Bande II um 5 mμ und Bande III um 14 mμ nach Blau verlagert hat. Die

---

[1]) TREIBS, A., Liebigs Ann. Chem. **476** (1929) 13. [2]) Bezüglich der quantitativen Absorptionsmessungen einiger salzsaurer Porphyrine siehe: STERN, A. und WENDERLEIN, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 349. [3]) TREIBS, A., loc. cit.

molaren Extinktionskoeffizienten der Banden II und III haben sich durch die Monosalzbildung wesentlich erniedrigt.

Diese Befunde stützen unsere Anschauung, daß diese Banden II und III der Absorptionsspektren der Porphyrine in neutralen Medien vor allem durch die beiden Pyrroleninkerne beeinflußt sind und zu diesen in besonderer Beziehung stehen[1]). Durch die weitere Untersuchung der monosalzsauren Porphyrine ohne besondere chromophore Seitengruppen werden sich diese Beziehungen noch näher aufklären lassen, welche für die weitere Aufklärung der Bindungsverhältnisse bei der Salzbildung, sowie bei der Bildung von Komplexsalzen der Porphyrine von Bedeutung sind.

Wir haben festgestellt, daß bei den Absorptionsspektren der Kupfersalze der Porphyrine zwei Absorptionstypen zu beobachten sind, die wir als „*Cu*-Salztyp I“ und „*Cu*-Salztyp II“ bezeichnet haben[2]). Die Absorptionsspektren der Kupfersalze der oktasubstituierten Porphyrine gehören dem *Cu*-Salztyp II an. Diese besitzen im Sichtbaren zwei Banden, von denen Bande I höher ist als Bande II. Die Frequenzabstände der beiden Bandenmaxima sind bei allen Absorptionsspektren der oktasubstituierten Porphyrinkupfersalze nahezu gleich, wenn diese nicht besonders chromophore Gruppen als Substituenten tragen. So ist z. B. beim Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-kupfersalz der Frequenzabstand der beiden Bandenmaxima der Absorptionskurve desselben 1425 cm^{-1}, während derjenige der Banden der Absorptionsspektren der normalen oktasubstituierten Porphinkupfersalze zwischen 1173 cm^{-1} und 1212 cm^{-1} liegt.

Wir haben nun weiterhin den Einfluß des Kupferatoms auf die Lichtabsorption im Porphinsystem[3]) untersucht und zwar zunächst am Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalz[3]).

Dieser Meso-rhodochlorin-dimethylester ist genau so gebaut wie der Rhodoporphyrin-dimethylester mit dem Unterschied, daß ihm das Phorbinsystem zugrunde liegt, also die Doppelbindung in 5, 6-Stellung formal durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen aufgehoben

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40. [2]) loc. cit. [3]) Von H. Fischer wurde neuerdings, um Unklarheiten auszuschalten, eine neue Nomenklatur für die Körper der Chlorophyllreihe eingeführt. Das bis jetzt als Dihydroporphinsystem bezeichnete Grundgerüst dieser Körper wird jetzt als Phorbinsystem bezeichnet. Die „Dihydrokörper“, bei denen die Vinylgruppe in 2-Stellung des Phorbinsystems hydriert ist zur Äthylgruppe, werden nun als Mesokörper bezeichnet (siehe Liebigs Ann. Chem. im Druck).

worden ist. Durch Einführung eines Kupferatoms erhält man die Kupfersalze, und es ist so der Vergleich der Veränderung der Lichtabsorption durch Einführung eines solchen in die beiden Systeme, Porphin- und Phorbinsystem, möglich.

Durch Einführung von Kupfer ins Rhodoporphyrin (also ins Porphinsystem) wird eine grundlegende Veränderung des Absorptionsspektrums bewirkt. Das Absorptionsspektrum des Kupfersalzes besitzt nur noch zwei Banden, deren Maxima, wie schon erwähnt, um 1425 cm^{-1} auseinander liegen, während das Absorptionsspektrum des freien Porphyrins vier Banden besitzt.

Durch Einführung von Kupfer ins Meso-rhodochlorin (also ins Phorbinsystem) bleibt die Anzahl der Banden, bis auf eine, erhalten[1]). Diese Tatsache haben wir schon bei der Einführung von Magnesium ins Phorbinsystem festgestellt und zwar am Beispiel Methylphäophorbid *a* zu Methylchlorophyllid *a*[2]).

Kupfer und Magnesium zeigen also in dieser Hinsicht bei der Einführung ins Phorbinsystem den gleichen Einfluß auf die Lichtabsorption.

Interessant ist vor allem der Vergleich der Absorptionskurve des Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-kupfersalzes mit der des Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalzes. Ersteres hat eine Absorptionskurve mit zwei Banden, letzteres eine mit vier Banden. Banden II und III der Absorptionskurve des Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalzes liegen nun nahezu an gleicher Stelle wie die beiden Banden der Absorptionskurve des Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-kupfersalzes, Bande II ist nur um 2 mμ und Bande III um 4 mμ gegen diese nach Rot verschoben. Der Frequenzabstand der beiden Banden II und III beträgt 1345 cm^{-1} (Fig. 7).

Es ergibt sich also die für die Aufklärung der Bindungsverhältnisse des Metallatoms im Phorbinsystem wichtige Tatsache, daß die beiden Banden des Absorptionsspektrums des Rhodoporphyrin-kupfersalzes sich in dem des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes wiederfinden, jedoch mit bedeutend geringerer Intensität. Die Bande I des Absorptionsspektrums des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes ist außer-

[1]) Auf den näheren Vergleich der Absorptionskurve des Meso-rhodochlorins und der des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes wollen wir in anderem Zusammenhang später eingehen. [2]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 112, Fig. 15.

ordentlich hoch, Bande IV sehr nieder. Diese Erhöhung der Bande I ist zweifellos wieder auf die Wirkung der $C=N$-Gruppe des Kernes III des Phorbinsystems zurückzuführen.

Der Bindungszustand des Kupferatoms im Phorbinsystem hat demnach eine gewisse Ähnlichkeit mit dem im Porphinsystem. Im Phorbinsystem sind jedoch die Bindungsverhältnisse hinsichtlich der Gesamtkonjugation durch die veränderte Struktur des Kernes III

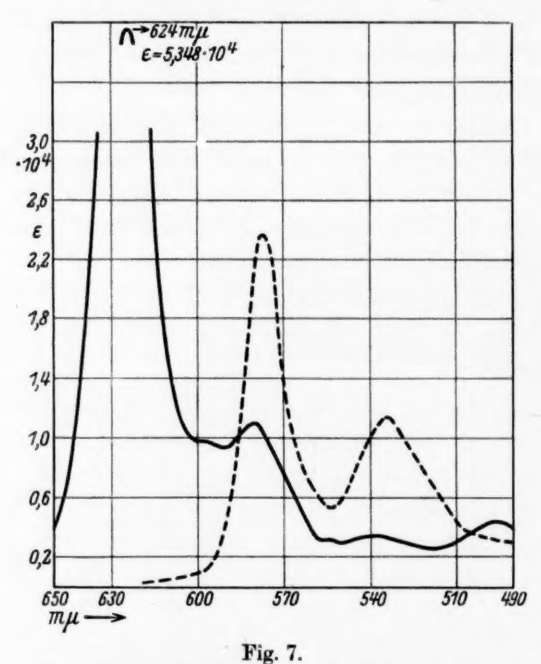


Fig. 7.

——— Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalz
- - - - Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester-kupfersalz } in Dioxan.

andere wie im Porphinsystem, so daß ein besonderer chromophorer Einfluß herrscht, der für das Vorhandensein von zwei weiteren Banden (Bande I und IV) im Absorptionsspektrum des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes verantwortlich ist. Diesen Effekt haben wir früher durch eine Nebenvalenzwirkung der chromophoren $C=N$-Gruppe des Kernes III des Phorbinsystems mit dem Metallatom zu erklären versucht, wodurch die chromophore Einwirkung derselben noch erhöht werden soll[1]).

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

In dieser Hinsicht war zunächst die Messung der Lichtabsorption eines Monoimido-porphyrin-kupfersalzes von besonderem Interesse, da dieses ebenfalls eine $C=N$-Gruppe in Konjugation, wenn auch in etwas anderem Sinne wie im Phorbinsystem, enthält.

Den Einfluß eines Kupferatoms auf die Lichtabsorption der β, δ-Diimidoporphyrine haben wir bereits beschrieben[1]) und festgestellt, daß durch den Eintritt eines Kupferatoms hier die Anzahl der Absorptionsbanden der Absorptionskurve des β, δ-Diimidoporphyrins nicht geändert wird. Die Rotbande wird außerordentlich stark erhöht und die anderen Banden sehr erniedrigt. Der Einfluß eines Metallatoms in diesem β, δ-Diimidoporphinsystem auf die Lichtabsorption macht sich in ähnlicher Weise bemerkbar wie der eines solchen im Phorbinsystem, z. B. beim Methylchlorophyllid *a*.

Die Absorptionskurve des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes besitzt im Sichtbaren zwei Banden genau wie die Absorptionsspektren der Porphyrinkupfersalze. Die Bande II ist sehr nieder und der Typ der Absorptionskurve ist als *Cu*-Salztyp II zu bezeichnen.

Es besteht demnach ein grundlegender Unterschied zwischen den Absorptionsspektren der Imido-porphyrin-kupfersalze, je nachdem wieviel $C=N$-Gruppen in diesen enthalten sind. β, δ-Diimido-porphyrin-kupfersalze haben Absorptionsspektren mit vier Banden im Sichtbaren, die gewisse Ähnlichkeit mit denen der Chlorin- bzw. Phorbid-Metallsalze haben, während die Monoimido-porphyrin-kupfersalze Absorptionsspektren mit zwei Banden besitzen wie die gewöhnlichen Porphyrine (*Cu*-Salztyp II).

Diese Tatsache steht in Parallele mit der, daß die β, δ-Diimidoporphyrine selbst Absorptionsspektren mit drei Banden (außer der kleinen Bande Ia) besitzen. Die vierte Bande ist verkümmert und nicht mehr genau zu bestimmen, während andererseits die Monoimidoporphyrine vier gut ausgeprägte Banden besitzen wie die Porphyrine[1]). Demgemäß haben auch die Absorptionsspektren der Kupfersalze der Monoimidoporphyrine Porphyrinkupfersalztyp.

Betrachtet man das Absorptionsspektrum des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes mit dem des Monoimido-ätioporphyrins (Fig. 8), so zeigt sich auch hier, daß die Banden II und III des Absorptionsspektrums des Monoimido-ätioporphyrins nahe an gleicher Stelle liegen wie die Banden I und II des Spektrums des Kupfersalzes desselben.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

Die Abweichung ist hier etwas größer wie bei den Porphyrinen und den entsprechenden Kupfersalzen derselben, was darauf zurückzuführen ist, daß erwähnte Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden mußten[1]).

Es folgt daraus, daß die Monoimidoporphyrine sowie deren Kupfersalze in ihren physikalischen Eigenschaften den Porphyrinen viel näher stehen wie die β, δ-Diimidoporphyrine und deren Kupfersalze.

Der Frequenzabstand der beiden Banden des Absorptionsspektrums des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes beträgt nun

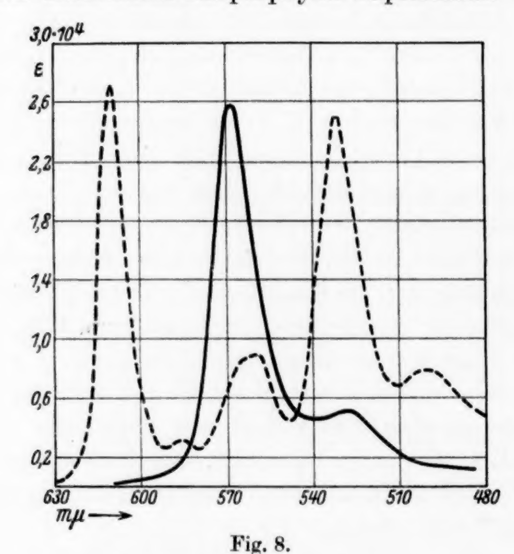


Fig. 8.

- - - - Monoimido-ätioporphyrin (in Dioxan).
——— Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalz (in Pyridin).

1334 cm⁻¹ und ist gleich dem Frequenzabstand der beiden Banden II und III des Absorptionsspektrums des Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalzes 1345 cm^{-1}.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes mit der des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes, so ersieht man, daß die Banden II und III des Absorptionsspektrums des Meso-rhodochlorin-dimethylester-kupfersalzes um 12 mμ und 10 mμ gegenüber den Banden I und II des Absorptionsspektrums

[1]) Auch aus diesem Befund geht hervor, daß diese Monoimidoporphyrine Porphyrinstruktur besitzen müssen.

des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes nach Rot verschoben sind in ähnlicher Weise, wie die beiden Banden I und II des Absorptionsspektrums des Rhodoporphyrin-kupfersalzes gegenüber denen des Koproporphyrin-kupfersalzes[1]). Der chromophore Einfluß der $C=N$-Gruppe ist also im Phorbinkupfersalz noch erheblich größer als im Monoimido-porphyrin-kupfersalz.

Wir haben gezeigt, daß die Frequenzabstände der beiden Banden der Absorptionsspektren der Porphyrinkupfersalze sich erst dann ändern, wenn chromophore Gruppen im Porphinkupfersalz vorhanden sind und daß weiterhin Rotverschiebung der Banden zu beobachten ist. Die Änderung des Frequenzabstandes der beiden Banden dieser Absorptionsspektren der Porphyrinkupfersalze ist also nur durch den chromophoren Einfluß dieser Gruppen bedingt.

Die Änderung des Frequenzabstandes der beiden Banden des Absorptionsspektrums des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes (1345 cm^{-1}) gegenüber den Frequenzabständen der Banden der Absorptionsspektren der oktasubstituierten Porphyrinkupfersalze (1173 bis 1212 cm^{-1}) erklärt sich demnach durch den chromophoren Einfluß der $C=N$-Gruppe im Monoimido-porphin-kupfersystem. Es ist dabei keine Nebenvalenzwirkung zwischen dem zentral gebundenen Kupferatom im Monoimido-porphinsystem und dem Imidostickstoffatom der Porphinbrücke anzunehmen; um so mehr, da dazu die überzähligen Elektronen der Imido-stickstoffatome der zwei Pyrroleninkerne im Porphinsystem hinreichend wären, wäre eine weitere „Stabilität" erwünscht. Das geht auch daraus hervor, daß das Absorptionsspektrum des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes wie die der Porphyrin-kupfersalze nur zwei Banden besitzt.

Da diese beiden Banden sich im Absorptionsspektrum des Mesorhodochlorin-dimethylester-kupfersalzes wiederfinden (wenn auch durch den chromophoren Einfluß der $C=N$-Gruppe nach Rot verschoben), wie aus obigem Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Rhodoporphyrin-kupfersalzes und dem des Monoimido-porphyrin-kupfersalzes hervorgeht und die gleichen Frequenzabstände besitzen wie im Absorptionsspektrum des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes, so ist anzunehmen, daß der Bindungszustand des Kupfers im Phorbinsystem zunächst ein ähnlicher ist wie im Monoimido-porphinsystem und Porphinsystem und daß die $C=N$-Gruppe in besonderer

[1]) VI. Mitteilung, Fig. 9; Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

Konjugation im Phorbinsystem einerseits für die Frequenzverschiebung dieser beiden mittleren Banden verantwortlich ist, daß aber andererseits noch ein weiterer bedeutender Einfluß derselben hinzukommt, der die Ursache der Erniedrigung dieser Banden und des Wiedererscheinens von zwei weiteren Banden des Absorptionsspektrums ist.

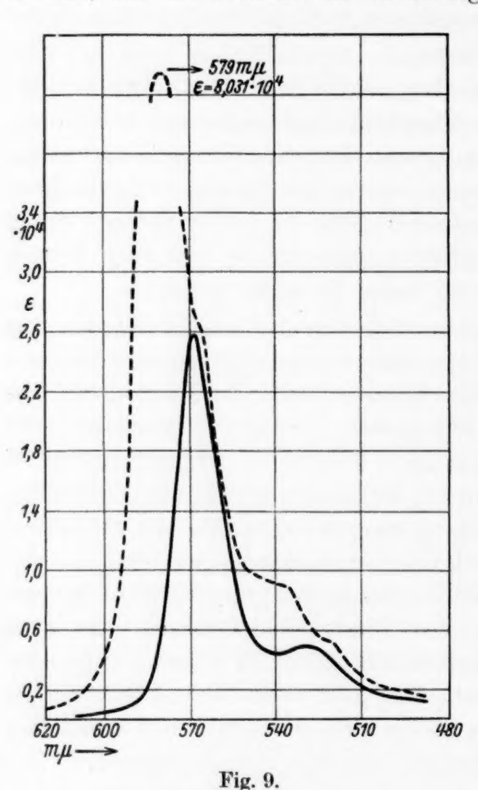


Fig. 9.
——— Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalz (in Pyridin).
- - - - β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester-kupfersalz (in Dioxan).

Wie außerordentlich stark sich der Einfluß dieser $C=N$-Gruppen im Porphinkupfersystem ausdrücken kann, geht aus dem Vergleich der Absorptionskurve des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes mit der des β, δ-Diimido-koproporphyrin-kupfersalzes hervor (Fig. 9).

Auch im Absorptionsspektrum des β, δ-Diimido-koproporphyrin-kupfersalzes finden sich die beiden Banden des Absorptionsspektrums des Monoimido-ätioporphyrin-kupfersalzes wieder. Bande I der Absorptionskurve des letzteren bei 568 mμ liegt fast an gleicher Stelle der Ausbuchtung der großen Bande des Absorptionsspektrums des β, δ-Diimido-porphyrin-kupfersalzes bei 567 mμ, und Bande II ist um 8 mμ nach Blau verschoben gegenüber der Bande II desselben. Durch die Anwesenheit der zweiten $C=N$-Gruppe aber besitzt, wie erwähnt, das Absorptionsspektrum des β, δ-Diimido-koproporphyrin-kupfersalzes vier Banden.

Die Bande I dieses Spektrums bei 579 mμ und die Bande II bei 536 mμ desselben entsprechen nun wieder den beiden Banden II und III bei 580 mμ und 538 mμ des Absorptionsspektrums des Meso-

rhodochlorin-kupfersalzes. Auch die Frequenzabstände sind ähnliche. Im Absorptionsspektrum des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes sind diese Banden nur sehr erniedrigt und gegen diejenigen des β, δ-Diimido-koproporphyrin-kupfersalzes vertauscht, so daß die Bande I des Meso-rhodochlorin-kupfersalzes weiter im Rot liegt.

Aus der Veränderung der Bandenzahl bei Einführung einer zweiten $C=N$-Gruppe vom Monoimido-porphyrin-kupfersalz zum β, δ-Diimido-porphyrin-kupfersalz und der wesentlichen Erhöhung der neuen Bande im Rot geht hervor, daß der chromophore Einfluß beim β, δ-Diimido-porphyrin-kupfersalz bedeutend erhöht ist und daß hier Nebenvalenzwirkung zwischen den beiden $C=N$-Gruppen der β, δ-Porphinbrücken und dem zentralen Kupferatom besteht. Dafür spricht ebenfalls die sehr große Stabilität dieser Kupfersalze.

Aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der Kupfersalze der Porphyrine, jener der Monoimido- und Diimidoporphyrine und andererseits der Kupfersalze der Körper des Phorbinsystems geht also hervor, daß das Kupferatom im Phorbinsystem so gebunden ist wie im Porphinsystem, daß aber ferner durch Nebenvalenzwirkung mit der $C=N$-Gruppe des Phorbinsystems der chromophore Einfluß derselben verstärkt wird. Außerdem scheint auf Grund dieser Zusammenhänge zwischen Absorption und Konstitution dieser Verbindungen die Zuordnung der Banden zu bestimmten Gruppen möglich zu sein, worüber wir später berichten werden, wenn noch einige Derivate untersucht sind. Weitere Untersuchungen der Lichtabsorption von Metallsalzen des Phorbinsystems und Porphinsystems werden es ermöglichen, diese Beziehungen, die in sehr anschaulicher Weise die Verwandtschaft dieser beiden Systeme zu zeigen imstande sind, die durch die Arbeiten H. Fischers ja längst erwiesen ist, noch näher zu erfassen und dann auch elektronentheoretisch zu begründen.

Zum Schlusse haben wir noch die Lichtabsorption des dem Spirographishämin[1]) zugrunde liegenden Porphyrins gemessen. Die Konstitution des Spirographishämins und damit die des Spirographisporphyrins wurde in letzter Zeit von H. Fischer und C. v. Seemann[2]) vollständig aufgeklärt. Das Spirographisporphyrin erwies sich als eine 1,3,5,8-Tetramethyl-4-vinyl-2-formyl-porphin-6,7-dipropionsäure.

[1]) Dieses Spirographishämin kommt im Blut gewisser Würmer, Schnecken und anderer niederer Tiere vor. [2]) Fischer, H. und v. Seemann, C., Angewandte Chemie **49** (1936) 461.

Die Absorptionskurve desselben besitzt ausgesprochenen „Rhodotyp", was verständlich ist, da dieses Porphyrin eine Formylgruppe direkt an einem Kern des Porphinsystems trägt. Durch den größeren chromophoren Einfluß der Formylgruppe und vor allem durch die Anwesenheit noch einer Vinylgruppe sind die Bandenmaxima der Absorptionskurve des Spirographisporphyrins gegenüber denen der Absorptionskurve des Rhodoporphyrins stark nach Rot verschoben. Der Einfluß der Vinylgruppe auf die Lichtabsorption ist hier am besten aus dem Vergleich mit der Absorptionskurve des Formylpyrroporphyrin XV zu ersehen. Jedoch kann hier nur mit Sicherheit die Anwesenheit einer Carbonylgruppe mittels der Absorptionsspektren festgelegt werden, da der Einfluß der Vinylgruppe zu gering ist, um diese neben einer Carbonylgruppe spektroskopisch exakt als solche zu erkennen.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IX[1]).
(Ultraviolettabsorption I.)

Von

Franziska Pruckner und **A. Stern.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 36.)

Es wurde die Absorption einiger normaler Porphyrine im Ultraviolett bestimmt. Diese besitzen im Ultraviolett bis 240 mμ eine einzige Bande, deren molarer Extinktionskoeffizient sehr hoch ist. Die Lage derselben wird nur dann um größere Beträge verschoben, wenn ins Porphinsystem als Substituenten größere Ketten oder Carbonyl enthaltende Gruppen eingeführt werden. Die Höhe der Bande hängt sehr von der Substitution ab.

Porphin besitzt im Ultraviolett eine besonders charakteristische Bande, deren molarer Extinktionskoeffizient außerordentlich hoch ist. Durch Einführung von Substituenten ins Porphin wird die Bande sehr erniedrigt und nach längeren Wellen verschoben.

Monoimido- und β,δ-Diimidoporphyrine haben im Ultraviolett eine Bande wie die Porphyrine selbst, jedoch ist das Maximum derselben gegenüber dem der Bande der zugrunde liegenden Porphyrine sehr stark nach kürzeren Wellen verschoben. Dabei ist zu bemerken, daß der Eintritt einer $C{=}N$-Gruppe ins Porphinsystem zum Monoimidoporphin eine sehr starke Verschiebung hervorruft, während die durch den Eintritt einer zweiten $C{=}N$-Gruppe bewirkte Verschiebung nach kürzeren Wellen demgegenüber nur sehr klein ist.

Die Veränderung des Absorptionsspektrums im Ultraviolett beim Übergang vom Porphinsystem zum Phorbinsystem wurde am Beispiel des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters und Rhodochlorin-dimethylesters gezeigt und näher beschrieben.

Untersuchungen über die Lichtabsorption der Porphyrine im Ultraviolett wurden bereits ausgeführt[2]). Die Ultraviolett-Absorptionsspektren der Porphyrine sind nicht besonders charakteristisch. Sie besitzen im nahen Ultraviolett eine einzige Bande, deren Intensität und Lage von den jeweiligen Substituenten im Porphinsystem abhängig sind. Bis 240 mμ ist keine weitere Bande mehr zu beobachten.

---

[1]) VIII. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 355. [2]) U. a.: Fiedli, H., Bull. Soc. Chim. biol. **6** (1924) 908. Hausmann, W. und Krumpel, O., Biochem. Z. **186** (1927) 213. Dhéré, Ch., Bois, E. und van der Bom, siehe Dissertation Bois, E. und van der Bom, Fribourg 1924 und 1927. Chem. Zbl. **1928** (I), 209. Clar, E. und Haurowitz, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 331. Conant, J. B. und Camerling, S. E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1932) 3522. Hagenbach, A., Auerbacher, F. und Wiedemann, E., Helv. phys. Acta **9** (1936) 1.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Lichtabsorption dieser Porphinfarbstoffe haben wir daher die Absorption nur solcher Porphyrine im Ultraviolett quantitativ untersucht, welche für unsere Problemstellung zunächst von Bedeutung sind und welche bis jetzt noch nicht in diesem Spektralbereich gemessen wurden. Wir haben bis jetzt, soweit überhaupt möglich, alle Absorptionsmessungen in Dioxan ausgeführt, um einwandfreie Vergleichsmöglichkeiten der Spektren untereinander zu haben. Aus diesem Grunde haben wir nochmals einige Porphyrine in Dioxan gemessen, welche zum Vergleich mit noch nicht im Ultraviolett untersuchten Derivaten herangezogen werden müssen und die bereits im Ultraviolett untersucht sind, jedoch in Lösungsmittelgemischen oder nur als Salze.

Die Messungen wurden nach der photographischen Methode von G. SCHEIBE[1]) ausgeführt. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte von ε besitzen die bei dieser Methode übliche Genauigkeit von $\pm 3\%$.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Porphyrine im Ultraviolett. (In Dioxan, mit Ausnahme von β, δ-Diimido-ätioporphyrin in Pyridin.)

Nr.[2])	Substanz	Maximum I		Maximum II	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
2	Ätioporphyrin II	398	11·2		
98	β, δ-Diimido-ätioporphyrin II	373	14·4		
90	Monoimido-ätioporphyrin	376	11·5		
4	Koproporphyrin-II-tetramethylester	398	17·4		
11	Rhodoporphyrin-XV-dimethylester	407	12·6		
43	Porphin	392	35·8		
57	β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester	375	10·2		
104	Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin *f*)	401	12·7	279	1·15

[1]) SCHEIBE, G., Ber. dtsch. chem Ges. **57** (1924) 1355; **59** (1926) 1321. Siehe auch: RÖSSLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2608. WEIGERT, F., Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927.

[2]) Die Nummern der Substanzen sind hier die gleichen wie in den früheren Mitteilungen über die Spektren dieser Porphyrine im Sichtbaren: Nr. 2, 4, 11, I. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345; Nr. 43, 57, IV. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 406; Nr. 90, 98, VI. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40; Nr. 104, VII. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 165. ε bedeutet hier „molarer Extinktionskoeffizient". In den Kurvenbildern ist der $\log \varepsilon$ aufgetragen.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir gezeigt, daß die Lage der im Sichtbaren liegenden Absorptionsbandenmaxima solcher Porphyrine, welche nicht besondere chromophore Gruppen als Substituenten im Porphinsystem besitzen, nicht sehr stark voneinander abweicht. So liegen die Bandenmaxima der nur mit Alkylgruppen substituierten Porphyrine (Ätioporphyrin, Oktaäthylporphin usw.) an gleicher Stelle. Eine Unterscheidung dieser Porphyrine ist nur mittels der molaren Extinktionskoeffizienten möglich, die jedoch relativ sehr genau bestimmt werden müssen, da sie sich ebenfalls nicht erheblich voneinander unterscheiden.

Durch Einführen von größeren Gruppen ins Porphinsystem, z. B. von Bernsteinsäuremethylester- oder Methyl-malonsäuremethylestergruppen werden die Bandenmaxima der Absorptionskurven der betreffenden Porphyrine gegenüber denen der nur mit Alkylgruppen substituierten Porphyrine nach Rot verschoben, jedoch ebenfalls nicht sehr stark[2]).

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die Absorptionsspektren dieser Porphyrine im Ultraviolett betrachtet. Diese besitzen im angegebenen Spektralbereich nur eine Bande, deren molarer Extinktionskoeffizient ganz beträchtlich höher ist[3]) als der der Absorptionsbanden im Sichtbaren. Die Lage des Maximums dieser Bande ist für Koproporphyrin-II-tetramethylester und Ätioporphyrin vollkommen gleich, in Übereinstimmung mit der bei den Absorptionsspektren dieser Körper im Sichtbaren zu beobachtenden Gleichheit der Bandenlage (Fig. 1).

Sehr verschieden sind dagegen die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden. Der Absorptionskoeffizient des Maximums der Absorptionsbande des Koproporphyrin-II-tetramethylesters ist um $6{\cdot}2 \cdot 10^4$ höher als der des Ätioporphyrin II. Während, wie erwähnt, im sichtbaren Gebiet die molaren Extinktionskoeffizienten dieser beiden Porphyrine sich nicht sehr stark (jedoch außerhalb der Fehlergrenze) voneinander unterscheiden, ist der Unterschied hier ganz

[1]) Stern, A. und Wenderlein, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345.
[2]) loc. cit. [3]) Die Lage der Bandenmaxima der hier gemessenen Porphyrine im Ultraviolett und deren molare Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Zum besseren Vergleich mit den für die Banden dieser Porphyrine im Sichtbaren von uns stets als „molarer Extinktionskoeffizient" angegebenen Extinktionen sind hier in der Tabelle, im Gegensatz zu den Kurvenbildern, ebenfalls die molaren Extinktionskoeffizienten und nicht deren log angegeben.

beträchtlich, und es ergibt sich daraus, daß **beide Porphyrine** im **Ultraviolett einwandfrei voneinander unterschieden** werden können[1]).

Führt man ins Porphinsystem bei Oktasubstitution an Stelle von Alkylgruppen Gruppen längere Ketten ein, so verschiebt sich die Lage des Maximums der Absorptionsspektren dieser Porphyrine im Ultraviolett, analog den entsprechenden Absorptionsspektren im Sichtbaren, nach Rot, und zwar um etwa ähnliche Beträge, wie aus den Messungen von HAUSMANN und KRUMPEL[2]) hervorgeht. Diese Autoren untersuchten Uroporphyrin-tetramethylester und Koproporphyrin-tetramethylester in Chloroform.

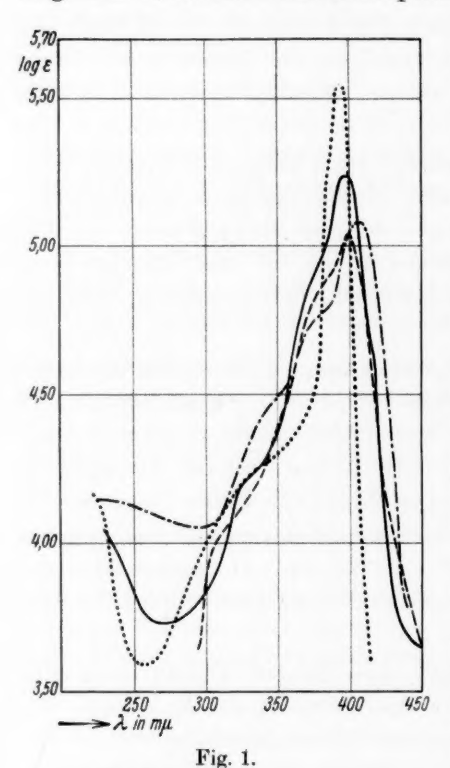


Fig. 1.

······ Porphin
- - - - Ätioporphyrin
——— Koproporphyrin-II-tetramethylester
-·-·- Rhodoporphyrin-XV-dimethylester
(alle) in Dioxan.

Durch Einführen einer Carbonylgruppe ins Porphinsystem direkt an einem Kern desselben wird der Typ der Absorptionskurven solcher Porphyrine (z. B. Rhodoporphyrin) im Sichtbaren vollständig geändert, die Absorptionskurven haben „Rhodotyp“[3]). Die Banden im Sichtbaren werden dabei stark nach Rot verschoben, der molare Extinktionskoeffizient der Bande II und vor allem der der Bande III wird sehr stark erhöht, während die der Banden I und IV sich erniedrigen.

Im Ultraviolett hat Rhodoporphyrin-XV-monomethylester

[1]) Untersuchungen der Absorption von Isomeren sind im Gange. Möglicherweise ist im Ultraviolett eine Unterscheidung derselben mittels der Absorptionsspektren durchführbar. [2]) HAUSMANN, W. und KRUMPEL, O., Biochem. Z. 186 (1927) 213. Leider haben die Autoren die Extinktionen der Banden dieser Porphyrine nicht angegeben. [3]) IV. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 427.

eine Bande, deren molarer Extinktionskoeffizient sich gegenüber dem der entsprechenden Bande des Ätioporphyrins erhöht, gegenüber dem derselben des Koproporphyrin-II-tetramethylesters stark erniedrigt hat (Fig. 1). Das Maximum der Bande hat sich gegenüber den Maxima der nur mit Alkylgruppen substituierten Porphyrine nach Rot verlagert. Zu bemerken ist, daß das weiter im Ultraviolett gelegene Minimum der Absorptionskurve sich gegenüber den entsprechenden der mit sogenannten normalen Gruppen substituierten Porphyrine erhöht und ebenfalls nach Rot verschoben hat (Fig. 1).

Der Einfluß einer Carbonylgruppe direkt an einem Kern des Porphinsystems wirkt sich also im Ultraviolett nicht so stark aus wie im Sichtbaren. Es tritt lediglich Rotverschiebung des einen Bandenmaximums ein.

Die Absorptionskurve des Porphins selbst, welches bis jetzt im Ultraviolett noch nicht untersucht wurde, fällt auch in diesem Spektralgebiet, genau so wie im Sichtbaren, gegenüber den Absorptionskurven der oktasubstituierten Porphyrine, vor allem solcher mit Carbonylgruppen im Porphinsystem, besonders heraus. Im Sichtbaren besitzt die Absorptionskurve des Porphins, wie wir zeigten[1]), „Phyllotyp" und eine Bande mehr als alle normalen Porphyrine. Die Bandenmaxima sind gegenüber denen der normalen Porphyrine nach Blau verschoben.

Im Ultraviolett besitzt das Absorptionsspektrum eine Bande wie alle oktasubstituierten Porphyrine, jedoch ist der molare Extinktionskoeffizient derselben außerordentlich stark erhöht gegenüber z. B. dem der Absorptionsbande des Ätioporphyrins. Die Kurve ist sehr schmal und besitzt in der Gegend von 338 mμ eine ziemlich starke Ausbuchtung (Fig. 1). Das Maximum ist gegenüber den Maxima der Absorptionskurven der oktasubstituierten Porphyrine in ähnlicher Weise nach Blau verlagert, jedoch nicht so stark wie die Absorptionsbanden im Sichtbaren.

Diese schmale, hohe Bande ist nun für das Porphin charakteristisch. Es ist zu bemerken, daß bei allen oktasubstituierten Porphyrinen die Bande im Ultraviolettspektrum fast durchweg unsymmetrisch ist und nach kürzeren Wellen eine oder mehrere (z. B. bei Rhodoporphyrin-XV-dimethylester) Ausbuchtungen besitzt, so daß die Bande gegen das Maximum zu schmal erscheint und sich nach unten stark verbreitert.

[1]) VI. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

Besonders aus dem Kurvenbild der Absorptionskurve des Porphins geht hervor, daß diese Bande sich noch in eine zweite auflösen lassen wird. Das weiter im Ultraviolett gelegene Minimum der Absorptionskurve des Porphins bei etwa 255 mμ ist ebenfalls gegenüber den entsprechenden Minima der oktasubstituierten Porphyrine nach Blau verschoben.

Es folgt daraus, daß auch im Ultraviolett durch Substitution, selbst von Alkylgruppen, ins Porphin Rotverschiebung der Bandenmaxima und Minima hervorgerufen wird und außerdem Erniedrigung der molaren Extinktionskoeffizienten der einzigen Bande in diesem Spektralbereich. So hat die Erniedrigung durch z. B. Oktaalkylsubstitution den hohen Betrag von $24.6 \cdot 10^4$. Durch Einführen von Substituenten ins Porphinsystem wird weiterhin die charakteristische, nadelförmige Form der Absorptionsbande des Porphins, die im oberen Teil ziemlich symmetrisch verläuft, zerstört und bereits im oberen Teil nach kürzeren Wellen zu mehr oder weniger stark verbreitert, so daß diese bei Oktasubstitution nur mehr am Maximum ihre ursprüngliche Form besitzt[1]).

Von besonderem Interesse wird in dieser Hinsicht die Absorption der nur teilweise substituierten Porphyrine im Ultraviolett sein.

Über die Lichtabsorption des von H. FISCHER und W. FRIEDRICH[2]) synthetisierte Monoimido-ätioporphyrins im Sichtbaren haben wir bereits berichtet[3]). Wir haben gezeigt, daß die Bandenmaxima der Absorptionskurve desselben gegenüber der Lage der Bandenmaxima der Absorptionskurve des diesem zugrunde liegenden Ätioporphyrins durch den Einfluß der $C=N$-Gruppe teils nach Blau und teils nach Rot verschoben worden sind. Und zwar sind Bande I, Ia und II nach Blau und Banden III und IV nach Rot verschoben.

Im Ultraviolett besitzt dieses Monoimido-ätioporphyrin wie Ätioporphyrin selbst eine Bande, jedoch bei 376 mμ. Sie ist also gegenüber der des Ätioporphyrins sehr stark und zwar um 22 mμ nach kürzeren Wellen verschoben. Der molare Extinktionskoeffizient

---

[1]) Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Form der Bande der oktasubstituierten Porphyrine im Ultraviolett eine ziemliche Ähnlichkeit mit der der Bande II derselben im Sichtbaren besitzt. Wir haben auf die charakteristische Form derselben bereits hingewiesen (Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40) und gezeigt, daß diese unsymmetrisch ist und eine Ausbuchtung nach längeren Wellen besitzt.
[2]) FISCHER, H. und FRIEDRICH, W., Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 154. [3]) VI. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

derselben ist nahezu gleich dem der Bande des Ätioporphyrins. Gegenüber der Bande des Ätioporphyrins ist die des Monoimido-ätioporphyrins, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, relativ sehr symmetrisch gebaut.

Während sich also, wie gezeigt[1]), die Banden I und III des Absorptionsspektrums des Monoimido-ätioporphyrins im Sichtbaren durch den Einfluß der einen $C=N$-Gruppe im Porphinsystem gegenüber den entsprechenden Banden des Ätioporphyrins stark erhöht haben, sind die Banden im Ultraviolett in ihrer Höhe nahezu gleich.

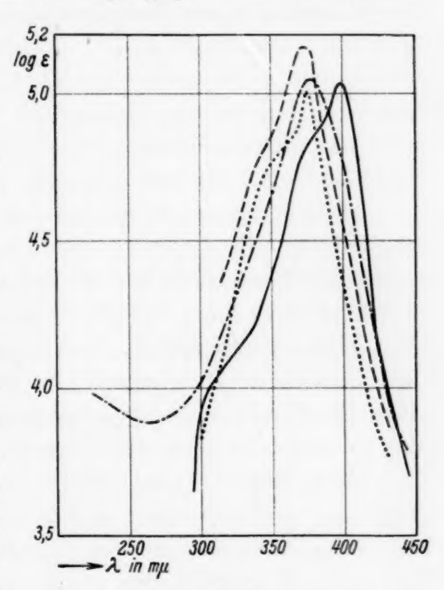


Fig. 2.

—— Ätioporphyrin in Dioxan
– – – – β, δ-Diimido-ätioporphyrin (in Pyridin)
–·–·– Monoimido-ätioporphyrin } in Dioxan.
······ β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester } in Dioxan.

Durch Einführen einer zweiten $C=N$-Gruppe an Stelle einer weiteren Methinbrücke im Porphinsystem des Ätioporphyrins kommt man formal zum β, δ-Diimido-ätioporphyrin[2]). Dadurch erhöhen sich, wie wir zeigten[3]), die Banden I und III des Absorptionsspektrums desselben im Sichtbaren gegenüber denen der Absorptionsspektren des Ätioporphyrins bzw. des Monoimido-ätioporphyrins ganz beträchtlich.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Monoimido-ätioporphyrins mit der des β, δ-Diimido-ätioporphyrins im Ultraviolett (Fig. 2), so zeigt sich, daß sich durch den Eintritt einer zweiten $C=N$-Gruppe das Maximum der Absorptionskurve weiter nach kürzeren Wellen verschoben hat und zwar um 3 mμ. Ausgehend vom Ätioporphyrin ist demnach die Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellen durch den Eintritt einer $C=N$-Gruppe ins Porphin-

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit., Tabelle 1, Nr. 98. Bezüglich der Struktur des Grundgerüstes siehe loc. cit., Formel I. [3]) loc. cit.

system bedeutend größer als die weitere Verschiebung durch den Eintritt einer zweiten derartigen Gruppe.

Der molare Extinktionskoeffizient der Bande des β, δ-Diimido-ätioporphyrins hat sich gegenüber dem der Bande des Monoimido-ätioporphyrins um $2{\cdot}9 \cdot 10^4$ erhöht.

Im Sichtbaren herrschen beim β, δ-Diimido-porphinsystem bei verschiedenartigster Substitution (natürlich bei Oktasubstitution) die gleichen Verhältnisse wie im Porphinsystem, solange nicht besondere chromophore Gruppen eingeführt werden. Die Lage der Bandenmaxima sind nahezu gleich. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind um größere Beträge voneinander verschieden, jedoch ebenfalls nicht mehr als bei den normalen Porphyrinen[1]).

Demgemäß haben die Maxima der Banden im Ultraviolett bei β, δ-Diimido-ätioporphyrin und β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester praktisch die gleiche Lage (Fig. 2). Besonders unterscheiden sich diese beiden Diimidoporphyrine durch die molaren Extinktionskoeffizienten. Derjenige der Bande des β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters ist sehr niedrig im Vergleich zu dem des β, δ-Diimido-ätioporphyrins und außerordentlich niedrig im Vergleich zu dem des Koproporphyrin-II-tetramethylesters.

Diese beiden Diimidoporphyrine, welche im Sichtbaren mittels der Absorptionsspektren nur durch genaues Festlegen der molaren Extinktionskoeffizienten zu unterscheiden sind, können somit im Ultraviolett sehr leicht unterschieden werden.

Sehr verschieden sind die Absorptionskurven dieser beiden Diimidoporphyrine auch in der Form (Fig. 2). Während die Bande des β, δ-Diimido-ätioporphyrins ziemlich symmetrisch gebaut ist, besitzt die des β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters nach kürzeren Wellen zu eine sehr charakteristische Ausbuchtung (bei etwa 350 mμ) und nach dem Maximum zu einen sehr spitzen Verlauf.

Über die Ultraviolettabsorption dieser Imidoporphyrine kann man also zusammenfassend folgendes sagen. Durch den Eintritt einer $C{=}N$-Gruppe an Stelle einer Methinbrücke im Porphinsystem zum Monoimido-porphyrinsystem wird die Lage der Bande gegenüber der des zugrunde liegenden Porphyrins stark nach kürzeren Wellen verschoben. Der molare Extinktionskoeffizient bleibt jedoch gleich. Durch Eintritt von zwei $C{=}N$-Brücken in β, δ-Stellung des Porphin-

[1]) VI. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40.

systems tritt eine Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten ein und Verschiebung der Bandenlage um einen nur etwas größeren Betrag als bei Eintritt nur einer $C=N$-Brücke.

Diese Regelmäßigkeit gilt jedoch anscheinend nur für ein System mit gleichbleibender Substitution. Die Bande im Ultraviolett ist sehr empfindlich gegen verschiedenartigste Substitution im β, δ-Diimido-porphinsystem, selbst mit solchen Gruppen, welche an sich keinen chromophoren Charakter haben (β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester).

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Absorptionskurven im Ultraviolett solcher Körper, welche dem Porphin- bzw. Phorbinsystem angehören. Zu diesem Zwecke haben wir die Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters und die des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters aufgenommen. Beide unterscheiden sich ja nur dadurch, daß dem Rhodochlorin-dimethylester das Phorbinsystem zugrunde liegt (also in 2-Stellung eine Vinylgruppe und der Kern III in 5, 6-Stellung hydriert), dem Rhodoporphyrin-XV-dimethylester dagegen das Porphinsystem (in 2-Stellung Äthylgruppe, Kern III Pyrroleninkern). Beide Körper sind isomer.

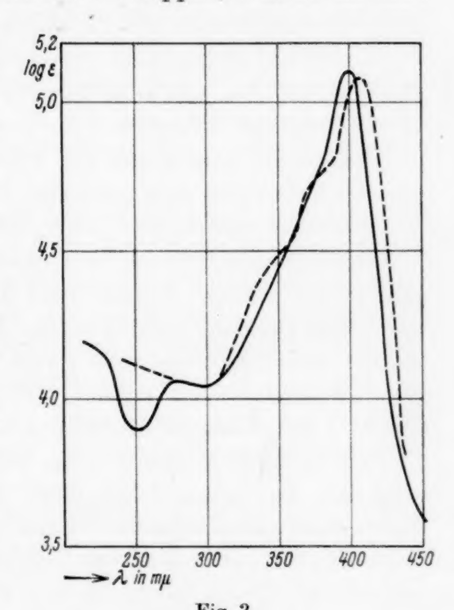


Fig. 3.

—— Rhodochlorin-dimethylester (Chlorin *f*) } in Dioxan.
- - - - Rhodoporphyrin-XV-dimethylester } in Dioxan.

Im Sichtbaren unterscheiden sich die Absorptionsspektren der Körper des Phorbinsystems von denen des Porphinsystems grundlegend, wie wir des öfteren gezeigt haben[1]).

Im Ultraviolett besitzen die Körper der Phorbinreihe zunächst eine Bande, welche eine ähnliche Lage hat wie die der Porphyrine in diesem Spektralgebiet. Die Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters besitzt zwei Banden, eine bei 401 mμ und eine bei 279 mμ (Fig. 3).

[1]) loc. cit.

Gegen das Maximum der Bande des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters ist das der Bande des Rhodochlorin-dimethylesters um 6 mμ nach kürzeren Wellen verschoben, die molaren Extinktionskoeffizienten sind gleich geblieben.

Der Vergleich der Absorptionskurve von Rhodoporphyrin-XV-dimethylester mit der des Rhodochlorin-dimethylesters gibt insofern an sich nicht das richtige Bild der herrschenden Verhältnisse, als das Absorptionsspektrum des Rhodoporphyrins wegen des Einflusses der Carbomethoxygruppe kein normales Porphyrinspektrum darstellt[1]). Der Einfluß des Carbomethoxyrestes im Rhodoporphyrin auf die Lichtabsorption ist jedoch genau bekannt.

Vergleicht man daher die Absorptionskurve des Rhodochlorin-dimethylesters mit dem normalen Porphyrinspektrum, was demnach ohne weiteres erlaubt ist[2]), so ergibt sich, daß durch den Einfluß des Phorbinsystems die Bande im Ultraviolett nach Rot verschoben wird, jedoch nur gering. Ebenso wird der molare Extinktionskoeffizient der Bande nur relativ wenig erhöht, wenn man die durch das Phorbinsystem hervorgerufene sehr große Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten der Bande I im Sichtbaren im Vergleich mit der Bande I der Absorptionsspektren der Porphyrine berücksichtigt.

Da die Absorptionskurve des Rhodochlorins und die der Phorbine allgemein im nahen Ultraviolett eine der Ultraviolettbande der Porphyrine entsprechende Bande besitzen (die zweite Bande im Rhodochlorin hat eine andere Ursache[3])), ist nun eine Zuordnung der Banden des Porphinsystems und der des Phorbinsystems möglich.

Die Absorptionskurven der Phorbine der *a*-Reihe (mit „Chlorintyp") haben im Sichtbaren fünf Banden und eine im Ultraviolett. Diejenigen der *b*-Reihe mit „Rhodintyp" im Sichtbaren vier Banden und eine im Ultraviolett. Aus unseren Arbeiten geht hervor, daß die mittlere Bande der Absorptionsspektren mit „Chlorintyp", die wir als Bande III bezeichnet haben und deren molare Extinktionskoeffizienten sehr niedrig sind, durch Substitution von z. B. Formyl- und anderen Gruppen verschwindet („Rhodintyp") und leicht beeinflußbar ist durch Substitution im Phorbinsystem.

[1]) Mit der Messung der Körper, die zur Zeit das geeignetste Beispiel für den Übergang Porphin-, Phorbinsystem darstellen, Pyrroporphyrin-XV und Pyrrochlorin, sowie mit anderen für dieses Problem wichtigen Körpern, sind wir beschäftigt. [2]) Auch der Einfluß der Carbomethoxygruppe im Rhodochlorin ist als nicht sehr groß bekannt (VII. Mitteilung). [3]) Wir werden darüber später berichten.

Diese Bande III des Chlorinspektrums des Phorbinsystems hat, ihrem Verhalten gegen Substitutionen gemäß, eine entsprechende im Porphinspektrum des Porphinsystems. Dort ist, wie wir zeigten, die kleine von uns als Bande Ia bezeichnete Bande stark beeinflußbar durch Substitutionen mit chromophoren Gruppen im Porphinsystem. Sie verschwindet, wenn man z. B. Carbomethoxy- und Vinylgruppen ins Porphinsystem einführt.

Diese Bande Ia gehört also ebenfalls dem Absorptionsspektrum des Porphinsystems zu. Die Porphyrine haben also ebenso wie die Phorbine im Sichtbaren bei Oktasubstitution fünf Banden, wobei im Porphinspektrum die Bande Ia und im Phorbinspektrum die Bande III bei Substitution mit besonderen, chromophoren Gruppen verschwindet.

Man kann also zunächst für die oktasubstituierten Porphine und Phorbine annehmen[1]), daß deren Spektren die gleiche Anzahl von Banden besitzen und daß im Phorbinspektrum nicht eine neue Rotbande hinzukommt, sondern daß die Rotbande der Absorptionsspektren der Porphine durch die veränderte Kernstruktur im Phorbinsystem dann im Absorptionsspektrum der Phorbine wesentlich erhöht (und hier auch nach Rot verschoben) wird, in ähnlicher Weise wie dies bei den Mono- und Diimido-porphyrinen gegenüber den Porphyrinen der Fall ist.

Dafür spricht weiter, daß die mittleren Banden der Spektren mit „Chlorintyp“ relativ stark erniedrigt sind gegenüber den entsprechenden Banden der Absorptionsspektren mit „Porphintyp“ und gerade diese Banden, wie wir dies des öfteren zeigten, mit den Pyrroleninkernen des Porphinsystems in besonderem Zusammenhang stehen.

Daraus ergibt sich auch auf Grund der Absorptionsspektren ein besonders anschauliches Bild von dem Zusammenhang dieser beiden für die Körper der Blut- und Blattfarbstoffreihe so wichtigen Grundsysteme.

---

[1]) Über die Verhältnisse beim reinen unsubstituierten Phorbin lassen sich zunächst noch keine Aussagen machen. Auch dieses wird wahrscheinlich hinsichtlich seines Spektrums besonders herausfallen, wie wir das im Falle des Absorptionsspektrums des Porphins, welches im Sichtbaren sechs Banden besitzt, gezeigt haben.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Nachtrag zu der Arbeit: „Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren".

(Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 397.)

Von

P. A. Thiessen und **J. Stauff.**

(Eingegangen am 20. 8. 36.)

1. An Stelle der quadratischen Form[1])

$$\frac{1}{d^2} = 0{\cdot}0209\,h^2 + 0{\cdot}0360\,k^2 + 0{\cdot}00037\,c^2 - 0{\cdot}0029\,hl$$

muß stehen:

$$\frac{1}{d^2} = 0{\cdot}0209\,h^2 + 0{\cdot}0352\,k^2 + 0{\cdot}00047\,l^2 - 0{\cdot}0029\,hl.$$

2. Die Indizierungstabelle der monoklinen Form des *Na*-Stearats, Klasse C_{2h}[1]) gibt nach Ausweis inzwischen vorliegenden, verbesserten und erweiterten Aufnahmematerials von monoklinen kristallisierten Seifen das Reflexschema noch nicht erschöpfend wieder. Die erweiterte Indizierung soll nach der Auswertung des neuen Materials mitgeteilt werden.

Die Erörterungen über die Raumgruppe[2]) sowie die Folgerungen über den Ausgleich der polaren Gruppen der monoklinen Form senkrecht zur Grundfläche[2]) werden dadurch nicht berührt, da sie auf Grund von Argumenten, die unabhängig von der Indizierungstabelle sind, durchgeführt wurden.

---

[1]) Thiessen, P. A. und Stauff, J., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 429.
[2]) Thiessen, P. A. und Stauff, J., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 415.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. physik. Chemie u. Elektrochem.
19. August 1936.

Bücherschau.

Kolloidchemisches Taschenbuch, herausgegeben von A. Kuhn. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. VIII, 369 S. mit 91 Abb. 19.— RM., Lwd. 21.— RM.

Ein Taschenbuch von 362 Seiten kann kein Handbuch sein, das auf jede kolloidchemische Frage erschöpfend Auskunft gibt. Aber es soll über unsere heutigen gesicherten Kenntnisse knapp berichten und auf die noch im Flusse befindlichen Probleme hinweisen. Das leistet dieses Taschenbuch und erfüllt des Herausgebers Hoffnungen, einen Überblick über die sonst der Physik, Chemie, Biologie und Medizin zugeordneten Zweige der Kolloidwissenschaft und ihrer Anwendungen zu geben und zur Orientierung zu dienen. Wenn es dem Berichterstatter auch erscheint, daß zu einer ersten Orientierung über kolloidchemische Probleme das von 16 Autoren geschriebene Buch nicht so geeignet ist, wie zur Belehrung und Anregung für den schon einigermaßen Unterrichteten, so ist es gerade diese Eigenschaft, die das Werk so anregend und wertvoll macht: denn sein großer Vorzug ist es, daß es auf dem neuesten Stande gehalten ist, da Spezialisten über ihr Arbeitsgebiet berichten. Mag der „eine Guß" darunter leiden, die Zuverlässigkeit und die gerade in der Kolloidchemie so notwendige Scheidung von Sicherem und Unsicherem gewinnt. Dabei hat sich der Herausgeber bemüht, mit dem Raum so hauszuhalten, daß den auf festem Grunde stehenden Teilgebieten und Methoden unserer Wissenschaft soviel Platz gewährt wird, daß er sogar zu Versuchsanleitungen und Beispielen langt, wie in den ausgezeichneten Beiträgen Wiegners über Ultramikroskopie und Gessners über Teilchengrößenbestimmungen. Dabei ist die Theorie aber nicht zu kurz gekommen und ihre starke Betonung bildet den Hauptreiz der anregenden Lektüre dieses Buches. Schon das meisterhafte Einleitungskapitel von Wo. Ostwald über Systematik der Kolloide zeigt, wie auf nur 10 Seiten gerade durch die Zusammendrängung der Ideen eine glückliche Begriffsbildung entwickelt werden kann, die auf neue Zusammenhänge hinweist. Besonderes Interesse beanspruchen die Kapitel über Röntgenuntersuchungen an Kolloiden von v. Susich, über Absorption von v. Buzágh, über Kolloidelektrolyte von Valkó. Weitere Beiträge stammen von Kuhn, Fürth, Rheinboldt, Zocher, Söllner, Haller, Auerbach, Pallmann, Küntzel und Erbring.

Die Ausstattung des Buches ist gut und es ist reichlich mit Abbildungen versehen, und hinreichende und meist gut gesiebte Literaturnachweise gestatten ein rasches Weiterfinden, wenn man irgendwo Feuer gefangen hat.

Im ganzen: Ein anregendes Buch, das man kaufen soll. *Richard Schmied.*

v. Laue, M., Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Berlin: Julius Springer 1935. 46 S. 15 Abb. im Text. 3.60 RM.

Die vorliegende kleine Schrift gibt den Inhalt von 5 Vorträgen wieder, die der Verfasser im Oktober 1935 in Princeton gehalten hat. Nach einer kurzen Schilderung der elementaren Theorie der Röntgeninterferenzen folgt eine ausführlichere Einführung in die neueste Entwicklung der dynamischen Theorie. Auf Grund der dynamischen Theorie werden neuere Versuche von Kossel, bei denen die Atome des beugenden Kristalls selbst die Röntgenstrahlenquelle darstellen, als

eine Umkehrung der altbekannten, vom Verfasser angeregten Versuche von Friedrich und Knipping aufgefaßt, während Kossel selbst und Seemann die Kosselschen Beobachtungen auf Grund der elementaren Interferenztheorie gedeutet haben. Auch die bisher übliche elementare Deutung der sogenannten Kikuchi-Linien möchte der Verfasser durch eine neue Deutung auf Grund der dynamischen Theorie ersetzen.

Allen denen, die sich für die Theorie der Röntgeninterferenzen interessieren, kann das Studium des klar geschriebenen und gut ausgestatteten Büchleins bestens empfohlen werden. *F. Kirchner.*

Eingegangene Bücher.

Gerlach, Walther und Riedl, Else: Die chemische Emissions-Spektralanalyse. III. Teil: Tabellen zur qualitativen Analyse. VII und 151 Seiten. (Leipzig: Leopold Voß 1936.) Brosch. 6.— RM.

Herzberg, Gerhard: Atomspektren und Atomstruktur. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Band 37.) XVI und 188 Seiten mit 79 Abbildungen und 21 Tabellen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 13.— RM., geb. 14.— RM.

MacDougall und Frank, H.: Physical Chemistry. IX und 721 Seiten. (New York: Macmillan Company 1936.) Geb. 4.— $.

Oppenheimer, Carl: Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Lieferung 4. Seite 481 bis 640. Mit 10 Abbildungen. (Den Haag: Dr. W. Junk 1936.) Geh. 17.— RM.

Świętosławski, Wojciech: Ebulliometry. X und 196 Seiten. (Krakau: Jagellonian University Press 1936.)

Table Internationale des Isotopes Stables. Premier Rapport de la Commission des Atomes 1936. 12 Seiten. Union Internationale de Chimie, Paris.

Zeiss-Nachrichten. 2. Folge. Heft 1. Mai 1936. 40 Seiten. (Jena: Carl Zeiss.) Pro Heft 0.75 RM.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 36. 1200.